

⑯ BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑯ Offenlegungsschrift  
⑯ DE 3337118 A1

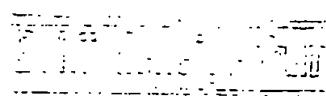
⑯ Int. Cl. 3:

G 03 C 5/54

G 03 C 7/26

C 09 B 29/42

C 09 B 45/14



DE 3337118 A1

⑯ Anmelder:

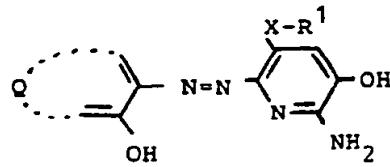
Agfa-Gevaert AG, 5090 Leverkusen, DE

⑯ Erfinder:

Berghaller, Peter, Dr., 5060 Bergisch Gladbach, DE;  
Wolfrum, Gerhard, Dipl.-Chem. Dr., 5090  
Leverkusen, DE; Heidenreich, Holger, Dipl.-Chem  
Dr., 5000 Köln, DE

⑯ Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial mit Farbabspaltern, die mit Metallionen chelatisierbare 6-Arylazo-2-amino-3-pyridinolfarbstoffe freisetzen, und ein Farbbild mit einer bildmäßigen Verteilung von Nickelkomplexen der Farbstoffe

Farbstoffe der Formel I werden bei Farbdiffusionsübertragungsverfahren bildmäßig aus entsprechenden Farbabspaltern freigesetzt. Sie bilden mit Nickelionen lichteblaue grüne Farbstoff-Metall-Komplexe mit günstigen spektralen Eigenschaften:



worin bedeuten

Q den zur Vervollständigung einer gegebenenfalls substituierten Phenyl- oder Naphthylgruppe erforderlichen Rest;

X -S-, -SO2-, -SO2-NR<sup>o</sup>- oder -SO2-O-;

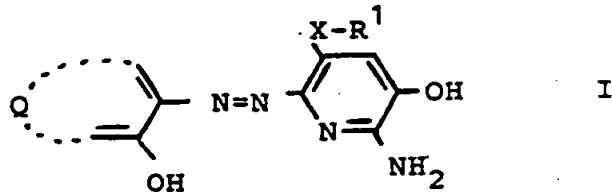
R<sup>o</sup> H oder Alkyl;

R<sup>1</sup> einen aliphatischen, araliphatischen oder carbocyclisch oder heterocyclisch aromatischen Rest oder falls X die Gruppe -SO2-NR<sup>o</sup>- bedeutet, Wasserstoff.

DE 3337118 A1

Patentansprüche

1. Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial für die Herstellung farbiger Bilder nach dem Farbdiffusionsübertragungsverfahren, das zugeordnet zu mindestens einer lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht eine nicht diffundierende fargebende Verbindung enthält, aus der unter den Bedingungen der alkalischen Entwicklung als Funktion der Entwicklung der Silberhalogenidemulsionsschicht ein diffusionsfähiger durch Metallionen komplexierbarer 6-Arylazo-2-amino-3-pyridinolfarbstoff freigesetzt wird, dadurch gekennzeichnet, daß der 6-Arylazo-2-amino-3-pyridinolfarbstoff der folgenden Formel I entspricht:



worin bedeuten

Q den zur Vervollständigung einer gegebenenfalls substituierten Phenyl- oder Naphthylgruppe erforderlichen Rest;

20 X -S-, -SO<sub>2</sub>-, -SO<sub>2</sub>-NR<sup>0</sup>- oder -SO<sub>2</sub>-O-, wobei im Zweifelsfall die Sulfonylgruppe an den Pyridinolring gebunden ist;

R<sup>0</sup> Wasserstoff oder Alkyl;

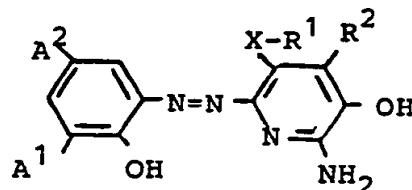
A-G 1637

$R^1$

einen aliphatischen, araliphatischen oder carbocyclisch oder heterocyclisch aromatischen Rest mit der Maßgabe daß, wenn X die Gruppe  $-SO_2-O-$  bedeutet,  $R^1$  nur Aryl sein kann, oder falls X die Gruppe  $-SO_2-NR^0-$  bedeutet, auch Wasserstoff.

5

2. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der 6-Arylazo-2-amino-3-pyridinolfarbstoff der folgenden Formel II entspricht:



worin bedeuten

X

$-S-$ ,  $-SO_2-$ , oder  $SO_2-NR^0-$  oder  $-SO_2-O-$ , wobei im Zweifelsfall die Sulfonylgruppe an den Pyridinolring gebunden ist;

15

$R^0$

Wasserstoff oder Alkyl;

$R^1$

einen aliphatischen, araliphatischen oder carbocyclisch oder heterocyclisch aromatischen Rest mit der Maßgabe daß, wenn X die Gruppe  $-SO_2-O-$  bedeutet,  $R^1$  nur Aryl sein kann, oder falls X die Gruppe  $-SO_2-NR^0-$  bedeutet, auch Wasserstoff

20

A-G 1637

$R^2$

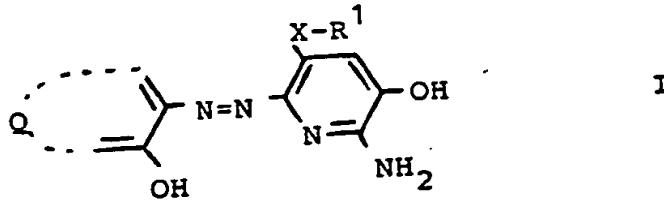
Wasserstoff, Halogen oder einen Substituenten mit Elektronenakzeptoreigenschaften;

$A^1$  und  $A^2$  Substituenten mit Elektronenakzeptoreigenschaften.

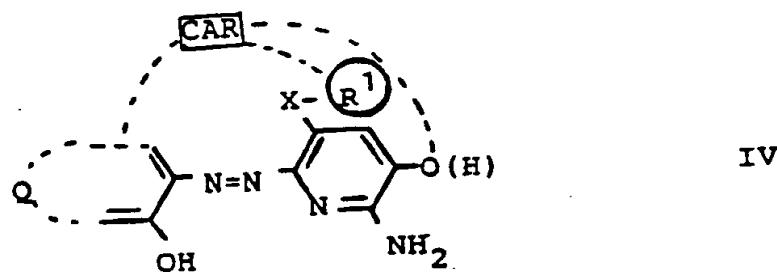
5 3. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß in Formel II  $A^1$  für einen vergleichsweise starken Elektronenakzeptor und  $A^2$  für einen vergleichsweise schwächeren Elektronenakzeptor steht.

10 4. Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 2 und 3, dadurch gekennzeichnet, daß in Formel II  $A^1$  für  $-NO_2$ ,  $-CN$  oder  $-SO_2-R^3$  und  $A^2$  für Halogen,  $-SO_2-R^4$ ,  $-CF_3$  oder  $COOH$  steht, wobei  $R^3$  und  $R^4$  -OH, Amino, Alkyl oder Aryl bedeuten.

15 5. Fotografisch hergestelltes Farbbild, bestehend aus einer auf einem Schichtträger angeordneten bildmäßigen Verteilung eines blaugrünen Farbstoffes, dadurch gekennzeichnet, daß der blaugrüne Farbstoff ein Nickelkomplex eines Monoazofarbstoffes der Formel I oder eines Farbabspalters der Formel IV ist.



A-G 1637



worin bedeuten

Q den zur Vervollständigung einer gegebenenfalls substituierten Phenyl- oder Naphthylgruppe erforderlichen Rest;

5

X -S-, -SO<sub>2</sub>-, -SO<sub>2</sub>-NR<sup>o</sup>- oder -SO<sub>2</sub>-O-, wobei im Zweifelsfall die Sulfonylgruppe an den Pyridinolring gebunden ist;

R<sup>o</sup> Wasserstoff oder Alkyl;

10

R<sup>1</sup> einen aliphatischen, araliphatischen oder carbocyclisch oder heterocyclisch aromatischen Rest mit der Maßgabe daß, wenn X die Gruppe -SO<sub>2</sub>-O- bedeutet, R<sup>1</sup> nur Aryl sein kann, oder falls X die Gruppe -SO<sub>2</sub>-NR<sup>o</sup> bedeutet, auch Wasserstoff;

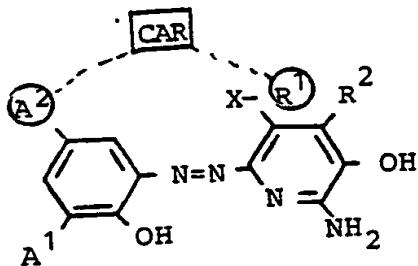
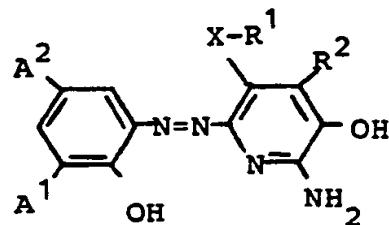
15

CAR einen mindestens einen Ballastrest enthaltenden redoxaktiven Trägerrest,

und wobei die gestrichelten Linien mögliche Verknüpfungsstellen kennzeichnen.

6. Farbbild nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß der blaugrüne Farbstoff ein Nickelkomplex eines Monoazofarbstoffes der Formel II oder eines Farbabspalters der Formel V ist

5



worin bedeuten

10

X  $-S-$ ,  $-SO_2-$ ,  $-SO_2-NR^O-$  oder  $-SO_2-O-$ , wobei im Zweifelsfall die Sulfonylgruppe an den Pyridinolring gebunden ist;

$R^O$  Wasserstoff oder Alkyl;

$R^1$  einen aliphatischen, araliphatischen oder carbocyclisch oder heterocyclisch aroma-

tischen Rest mit der Maßgabe daß, wenn X die Gruppe  $-SO_2-O-$  bedeutet,  $R^1$  nur Aryl sein kann,

oder falls X die Gruppe  $-SO_2-NR^0-$  bedeutet, auch Wasserstoff;

5

$R^2$  Wasserstoff, Halogen oder einen Substituenten mit Elektronenakzeptoreigenschaften;

$A^1$  und  $A^2$  Substituenten mit Elektronenakzeptoreigenschaften;

10

CAR einen mindestens einen Ballastrest enthaltenden redoxaktiven Trägerrest,

und wobei die gestrichelten Linien mögliche Verknüpfungsstellen bedeuten.

15

7. Farbbild nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß in den Formeln II und V  $A^1$  für einen vergleichsweise starken Elektronenakzeptor und  $A^2$  für einen vergleichsweise schwächeren Elektronenakzeptor steht.

A-G 1637

11.10.83  
3337118

7.

AGFA-GEVAERT  
AKTIENGESELLSCHAFT  
Patentabteilung

5090 Leverkusen, Bayerwerk  
Hs/Kü-c

Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial mit Farbab-  
spaltern, die mit Metallionen chelatisierbare 6-Aryl-  
azo-2-amino-3-pyridinolfarbstoffe freisetzen, und ein  
Farbbild mit einer bildmäßigen Verteilung von Nickel-  
komplexen der Farbstoffe

---

Die Erfindung betrifft ein farbfotografisches Aufzeich-  
nungsmaterial für die Herstellung farbiger Bilder nach  
dem Farbdiffusionsübertragungsverfahren, das zugeordnet  
zu mindestens einer lichtempfindlichen Silberhalogenid-  
5 emulsionsschicht eine nicht diffundierende farbgebende  
Verbindung enthält, aus der bei der Entwicklung ein  
diffusionsfähiger mit Metallionen komplexierbarer 6-  
Arylazo-2-amino-3-pyridinolfarbstoff freigesetzt wird.

10 Das Farbdiffusionsübertragungsverfahren beruht darauf,  
daß bei der Entwicklung in einem lichtempfindlichen  
Element nach Maßgabe einer vorangegangenen Belichtung  
eine bildmäßige Verteilung diffusionsfähiger Farb-  
stoffe erzeugt und auf ein Bildempfangselement über-  
tragen wird. In einigen Fällen lässt sich die Licht-  
echtheit der nach einem solchen Verfahren erzeugten  
15

A-G 1637

Farbbilder in bekannter Weise dadurch verbessern, daß durch Metallionen komplexierbare Farbstoffe verwendet werden, z.B. Farbstoffe die durch nachträglich Behandlung mit geeigneten Metallionen stabile Farbstoff-  
5 Metall-Tridentatkomplexe bilden. Die Verbesserung der Lichtechtheit von Azofarbstoffbildern, die nach dem Farbdiffusionsübertragungsverfahren oder nach einem anderen fotografischen Verfahren, etwa nach dem Silberfarbbleichverfahren erhalten worden sind, durch  
10 Komplexierung mit Metallionen ist beispielsweise bekannt aus DE-B-1 116 532 oder DE-B-1 125 279.

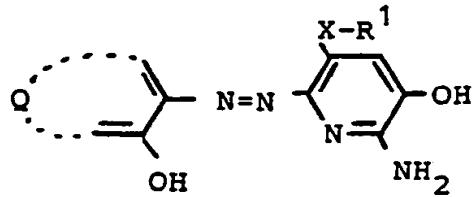
6-Arylazo-3-pyridinol-Farbstoffe, die aus Farbabspalten freigesetzt werden können und mit Metallionen farbige Komplexe bilden, sind bekannt aus  
15 US-A-4 142 891, US-A-4 195 994 und US-A-4 142 292. Die bekannten Farbstoffe enthalten in dem Arylteil benachbart zur Azogruppe eine zur Chelatbildung befähigte Gruppe und bilden dementsprechend mit Metallionen blaugrüne oder purpurne Farbstoff-Metall-Tridentatkomplexe, die gute spektrale Eigenschaften  
20 haben sollen. Es sind auch entsprechende Monoazofarbstoffe bekannt, die in 2-Stellung des 3-Pyridinolringes eine Aminogruppe tragen. Die hieraus durch Metallisierung mit Nickel- oder Kupferionen erhaltenen Metallkomplex-Bildfarbstoffe weisen einen  
25 stumpfen Farbton auf, der mit demjenigen der bekannten blaugrünen Bildfarbstoffe, etwa der Phthalo-cyaninfarbstoffe oder der 4-(4-Nitrophenylazo)-1-

naphtholfarbstoffe in keiner Weise vergleichbar ist. Der damit verbundene Qualitätsverlust macht den Vorteil der raschen Diffusion oder der höheren Lichtbeständigkeit zu-  
nichte und steht einer technischen Verwendung hemmend  
5 im Weg.

Noch mehr gilt der Nachteil der ungünstigen Absorption  
für die gleichfalls in DE-A- 27 40 719 sowie in US-A-  
4 147 544 und US-A- 4 165 238 genannten 2-(5-Nitro-2-  
pyridylazo)-1-naphthole und die in US-A- 4 204 870 und  
10 US-A- 4 207 104 genannten 2-(5'-Sulfamoyl-2-pyridylazo)-  
4-alkoxy-1-naphthole und 2-(Benzothiazolylazo)-1-  
naphthole, die sich durch hohe Nebendichten im Wellen-  
längenbereich des blauen Lichtes als sogenannte  
"unechte" Blaugrünfarbstoffe erweisen.

15 Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde  
Farbabspalter für die Freisetzung nachmetallisierbarer  
Monoazofarbstoffe bereitzustellen, die sich in Form  
ihrer Metallkomplexe durch besonders klare blaugrüne  
Farbtöne sowie durch außergewöhnlich gute Lichtecht-  
heit auszeichnen.  
20

Es wurde gefunden, daß diese Aufgabe durch Bereit-  
stellung von Farbabspaltern gelöst werden kann, die  
Monoazofarbstoffe der folgenden Formel I freisetzen.



worin bedeuten

Q den zur Vervollständigung einer gegebenenfalls substituierten Phenyl- oder Naphthylgruppe erforderlichen Rest;

5 X  $-S-$ ,  $-SO_2-$ ,  $-SO_2-NR^0-$  oder  $-SO_2-O-$ , wobei im Zweifelsfall die Sulfonylgruppe ( $-SO_2-$ ) an den Pyridinolring gebunden ist;

$R^0$  Wasserstoff oder Alkyl;

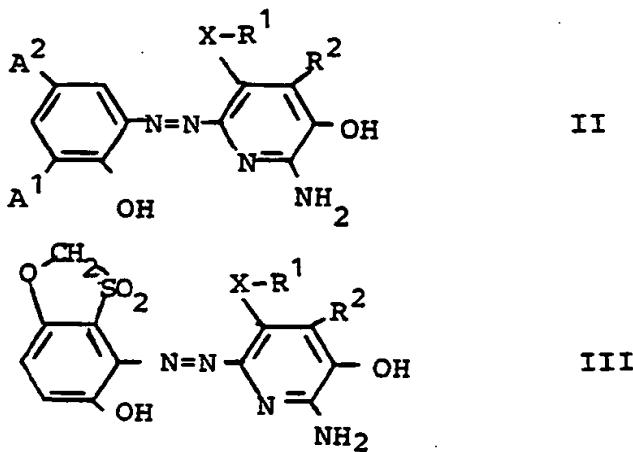
10  $R^1$  einen aliphatischen, araliphatischen oder carbocyclisch oder heterocyclisch aromatischen Rest mit der Maßgabe daß, wenn X die Gruppe  $-SO_2-O-$  bedeutet,  $R^1$  nur Aryl sein kann, oder falls X die Gruppe  $-SO_2-NR^0$  bedeutet, auch Wasserstoff.

15 Ein Gegenstand der Erfindung ist ein farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial für die Herstellung farbiger Bilder nach dem Farbdiffusionsübertragungsverfahren, das zugeordnet zu mindestens einer lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht eine nicht diffundierende farbgebende Verbindung (Farbabspalter) enthält, aus der 20 unter den Bedingungen der alkalischen Entwicklung als Funktion der Entwicklung der Silberhalogenidemulsions- schicht ein diffusionsfähiger durch Metallionen komplexiertbarer 6-Arylazo-2-amino-3-pyridinolfarbstoff freigesetzt wird, dadurch gekennzeichnet, daß der 6-Arylazo- 25 2-amino-3-pyridinolfarbstoff der Formel I entspricht.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Farbbild, bestehend aus einer auf einem Schichtträger angeordneten bildmäßigen Verteilung eines blaugrünen

Farbstoffes, dadurch gekennzeichnet, daß der blaugrüne Farbstoff ein Nickelkomplex eines Monoazofarbstoffes der Formel I oder eines Farbabspalters der Formel IV ist.

5 Bevorzugte Farbabspalter gemäß der vorliegenden Erfindung setzen einen Monoazofarbstoff einer der Formeln II und III frei.



worin X und R<sup>1</sup> die bereits angegebene Bedeutung haben,

10 R<sup>2</sup> für H, Halogen oder einen Substituenten mit Elektronenakzeptoreigenschaften steht, und A<sup>1</sup> und A<sup>2</sup> für Substituenten mit Elektronenakzeptoreigenschaften stehen.

15 Bevorzugt steht A<sup>1</sup> für einen starken Elektronenakzeptor, z.B. eine der Gruppen -NO<sub>2</sub>, -CN oder -SO<sub>2</sub>-R<sup>3</sup>, worin R<sup>3</sup> -OH, eine gegebenenfalls substituierte oder gegebenenfalls cyclische Aminogruppe, Alkyl oder Aryl bedeutet, während der Elektronenakzeptorcharakter von A<sup>2</sup> bevorzugt schwächer ausgeprägt ist. Geeignete Beispiele für A<sup>2</sup> sind etwa Halogen, insbesondere Cl, -SO<sub>2</sub>-R<sup>4</sup>, wobei R<sup>4</sup> im wesentlichen in gleicher Weise definiert ist wie R<sup>3</sup>, ferner -CF<sub>3</sub> und COOH.

Ein durch  $R^1$  dargestellter aliphatischer Rest ist beispielsweise eine Alkylgruppe mit 1 bis 5 C-Atomen. Ein durch  $R^1$  dargestellter araliphatischer Rest ist beispielsweise Benzyl oder  $\beta$ -Phenylethyl. Ein durch  $R^1$  dargestellter carbocyclisch aromatischer Rest (Aryl) ist beispielsweise Phenyl. Beispiele für heterocyclisch aromatische Reste sind Pyrimidyl, Benzimidazolyl, Triazolyl. Die genannten Reste können weiter substituiert sein. Ein Phenylrest kann beispielsweise durch Amino, Acylamino, Alkoxy- oder Carboxyl substituiert sein.

Ein durch  $R^2$  dargestellter Substituent mit Elektronen-akzeptoreigenschaften ist beispielsweise einer der Substituenten, die bei der Definition von  $A^1$  und  $A^2$  genannt worden sind, jedoch nicht  $-NO_2$ , oder ein Phenyl- oder Thienylrest, der gegebenenfalls mit einem der genannten Substituenten substituiert ist.

Eine bei der Definition von  $A^1$  bzw.  $A^2$  erwähnten Aminogruppe kann ein- oder zweifach substituiert sein, z.B. durch Alkyl, Aralkyl, Aryl, eine heterocyclische Gruppe oder Acyl, beispielsweise Alkylsulfonyl oder Arylsulfonyl. Eine cyclische Aminogruppe ist beispielsweise eine Pyrrolidin-, Piperidin-, Perhydroazepin-, Morphin-, N'-Alkylpiperazin-, Indolin- oder Tetrahydrochinolingruppe.

Acylreste (Acylamino) leiten sich allgemein ab von aliphatischen oder aromatischen Carbon- oder Sulfonsäuren, von Carbaminsäuren oder Sulfaminsäuren oder von Kohlensäurehalbestern.

Eine durch  $R^3$  bzw.  $R^4$  dargestellte Acylaminogruppe enthält beispielsweise als Acylrest eine Alkylsulfonyl- oder Arylsulfonylgruppe, so daß  $A^1$  bzw.  $A^2$  eine Disulfimidgruppe beinhaltet.

5 Mit obigen Angaben ist das für die spektralen Eigenschaften verantwortliche chromophore System der aus den erfindungsgemäßen Farbabspaltern freigesetzten Monoazofarbstoffe vollständig beschrieben.

Die Farbstoffe können darüber hinaus zur Anpassung an einen speziellen Anwendungszweck weitere geeignete Substituenten enthalten. So verfügen die freigesetzten Farbstoffe, z.B. in Form einer der vorhandenen Hydroxylgruppen oder in Form einer der bereits bei  $R^1$  bis  $R^4$  erwähnten Gruppen oder in Form von Substituenten, die gegebenenfalls über ein geeignetes Bindeglied an eine dieser Gruppen gebunden sind, über geeignete funktionelle Gruppen zur Einstellung eines günstigen Diffusions- und Beizverhaltens, z.B. über anionische oder anionisierbare Gruppen, wie Sulfonat-, Sulfinat-, Phenolat-, Carboxylat-, Disulfimid- oder Sulfamoylgruppen, sowie über eine funktionelle Gruppe, die aus der Aufspaltung einer Bindung an einen mit einer Ballastgruppe versehenen Trägerrest resultiert und für die Art des Trägerrestes und die Anknüpfung daran charakteristisch ist. Die zuletzt genannte funktionelle Gruppe kann identisch sein mit den zuvor genannten das Diffusions- und Beizverhalten modifizierenden Gruppen. Die erwähnte funktionelle Gruppe kann beispielsweise an einen Alkyl-,

Hetaryl- oder Arylrest gebunden sein, der seinerseits Bestandteil eines der unter R<sup>1</sup> bis R<sup>4</sup> erwähnten Substituenten ist.

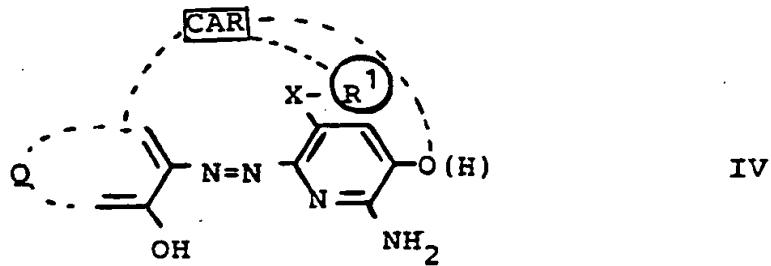
Die in DE-A- 27 40 719 beschriebenen 2-Amino-3-Pyridinol-Azofarbstoffe geben mit Nickel- oder Kupfer-II-  
5 ionen grünstichig blaue bis blaue Komplexe. Erfindungsgemäß wird durch Einführung der Gruppe -X-R<sup>1</sup> in den 2-Amino-3-pyridinolring in der Nuance der Komplexe eine bathochrome Verschiebung bewirkt, ohne daß die Nebendichten ansteigen. Darüber zeigt es sich, daß die erhaltenen Komplexe, insbesondere die Nickelkomplexe  
10 blaugrüne Bildfarbstoffe von außerordentlich hoher Lichtechnik ergeben.

Den aus den erfindungsgemäßen Farbabspaltern freigesetzten Farbstoffen der Formeln I, bzw II und III ist eigen, daß die Absorptionsspektren der Farbstoffe gegenüber denen der Komplexe nach kürzeren Wellenlängen verschoben sind. Eine alkalilabile Blockierung der chelatbildenden Hydroxylgruppe durch Acylgruppen oder  
20 verwandte Schutzgruppen ist dazu nicht erforderlich, doch führt die Acylierung zu einer weiteren Verschiebung der Absorption des Chromophors nach kürzeren Wellenlängen. Zusätzlich reduziert sie die Farbstärke, so daß die Absorption der Schicht mit dem eingelagerten Farbabspalter die Sensibilisierung der zugeordneten Silberhalogenidemulsionsschicht nicht durch einen  
25 Filtereffekt stört.

A-G 1637

Die Formeln I bzw. II und III beziehen sich auf die erfindungsgemäß bei der Entwicklung freigesetzten diffusionsfähigen Farbstoffe. Diese werden freigesetzt aus entsprechenden eingelagerten nichtdiffundierenden farbgebenden Verbindungen (Farbabspalter). Hierbei handelt es sich um Verbindungen, in denen ein Farbstoffrest gemäß einer der angegebenen Formeln an einen mindestens eine Ballastgruppe enthaltenden Trägerrest CAR gebunden ist, gegebenenfalls unter Zwischenschaltung eines geeigneten Bindegliedes.

Die Anknüpfung des Farbstoffes der Formel I an den Trägerrest kann beispielsweise über einen der Substituenten  $R^1$  bis  $R^4$  erfolgen oder über ein Sauerstoffatom, das im freigesetzten Monoazofarbstoff das Sauerstoffatom einer phenolischen Hydroxylgruppe ist. Die erfindungsgemäßen Farbabspalter lassen sich dementsprechend durch die folgende Formel IV darstellen



worin

20 Q, X und  $R^1$  die bereits angegebenen Bedeutungen haben,

CAR einen mindestens einen Ballastrest enthaltenden redoxaktiven Trägerrest bedeutet,

und die gestrichelten Linien mögliche Verknüpfungsstellen kennzeichnen. In den erfindungsgemäßen Farbabspaltern der Formel IV ist somit der Trägerrest gegebenenfalls über ein geeignetes Zwischenglied mit der durch Q vervollständigten Phenyl- oder Naphthylgruppe oder mit dem Sauerstoffatom der Hydroxylgruppe am Pyridinring verbunden oder als Substituent in der durch R<sup>1</sup> dargestellten Gruppe enthalten. In den Farbabspaltern können die in der Formel IV dargestellten Hydroxylgruppen auch in verkappter Form vorliegen, z.B. in Form einer Gruppe der Formel -O-Acyl, worin Acyl ein unter alkalischen Bedingungen hydroxylsierbarer Acylrest ist.

Der durch CAR dargestellte Trägerrest weist außer einem Ballastrest mindestens eine Gruppierung auf, die als Funktion der Entwicklung einer Silberhalogenidemulsionsschicht spaltbar ist, so daß der an den Trägerrest gebundene Farbstoff gegebenenfalls zusammen mit einem kleinen Bruchstück des ursprünglichen Trägerrestes von dem Ballastrest abgetrennt und somit aus der Verankerung in der Schicht gelöst werden kann. Je nach der Funktionsweise der spaltbaren Gruppierung können die Trägerreste unterschiedliche Strukturen aufweisen.

Bei den erfindungsgemäßen Farbabspaltern kann es sich um eine Vielfalt von Verbindungstypen handeln, die sich sämtlich durch ein in seiner Bindungsfestigkeit redoxabhängiges Bindeglied auszeichnen, welches den Chromophor mit dem diffusionsfesten Trägerrest ver-  
5 knüpft.

In diesem Zusammenhang ist auf eine zusammenfassende Darstellung des Sachgebiets in Angew. Chem. 95 (1983), Heft 3, Seiten 165 - 184 zu verweisen, in der die 10 wichtigsten der bekannten Systeme beschrieben sind.

Als besonders vorteilhaft erweisen sich hierbei redox-aktive Farbabspalter der Formel

**BALLAST - REDOX - FARBSTOFF,**

worin bedeuten

15 BALLAST einen Ballastrest

REDOX eine redoxaktive Gruppe, d.h. eine Gruppe die unter den Bedingungen der alkalischen Entwicklung oxidierbar oder reduzierbar ist und je nachdem, ob sie im oxidierten oder im 20 reduzierten Zustand vorliegt, in unterschiedlichem Ausmaß einer Eliminierungsreaktion, einer nukleophilen Verdrängungsreaktion, einer Hydrolyse oder einer sonstigen Spaltungsreaktion unterliegt mit der Folge, daß 25 der Rest FARBSTOFF abgespalten wird, und

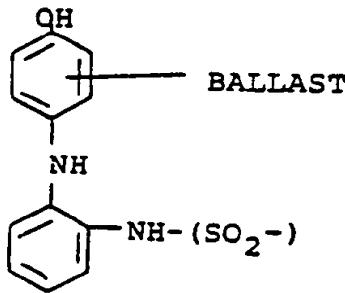
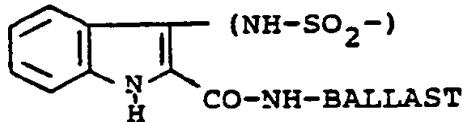
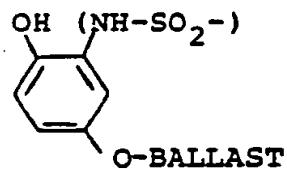
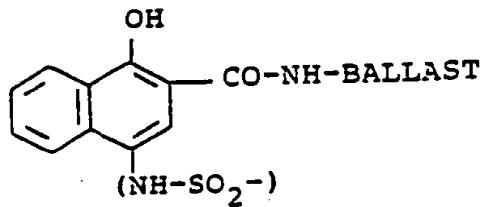
A-G 1637

FARBSTOFF den Rest eines diffusionsfähigen Farbstoffes,  
im vorliegenden Fall eines Farbstoffes gemäß  
Formel I.

Als Ballastreste sind solche Reste anzusehen, die es  
5 ermöglichen, die erfindungsgemäßen Farbabspalter in  
den üblicherweise bei fotografischen Materialien ver-  
wendeten hydrophilen Kolloiden diffusionsfest einzu-  
lagern. Hierzu sind vorzugsweise organische Reste ge-  
eignet, die im allgemeinen geradkettige oder verzweigte  
10 aliphatische Gruppen mit im allgemeinen 8 bis 20 C-  
Atomen und gegebenenfalls auch carbocyclische oder  
heterocyclische gegebenenfalls aromatische Gruppen  
enthalten. Mit dem übrigen Molekülteil sind diese  
Reste entweder direkt oder indirekt, z.B. über eine  
15 der folgenden Gruppen verbunden: -NHCO-, -NHSO<sub>2</sub>-,  
-NR-, wobei R Wasserstoff oder Alkyl bedeutet, -O-  
oder -S-. Zusätzlich kann der Ballastrest auch was-  
serlöslichmachende Gruppen enthalten, wie z.B. Sul-  
fogruppen oder Carboxylgruppen, die auch in anioni-  
scher Form vorliegen können. Da die Diffusionseigen-  
20 schaften von der Molekülgröße der verwendeten Gesamt-  
verbindung abhängen, genügt es in bestimmten Fällen,  
z.B., wenn das verwendete Gesamt molekül groß genug ist,  
als Ballastreste auch kürzerkettige Reste zu verwenden.

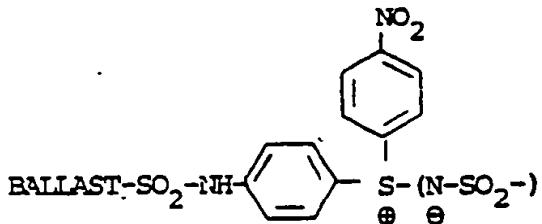
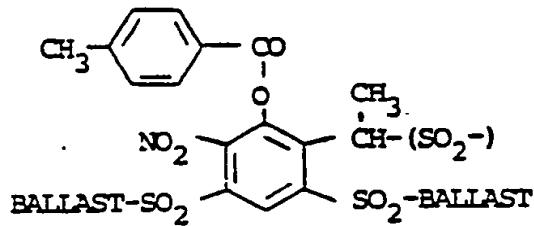
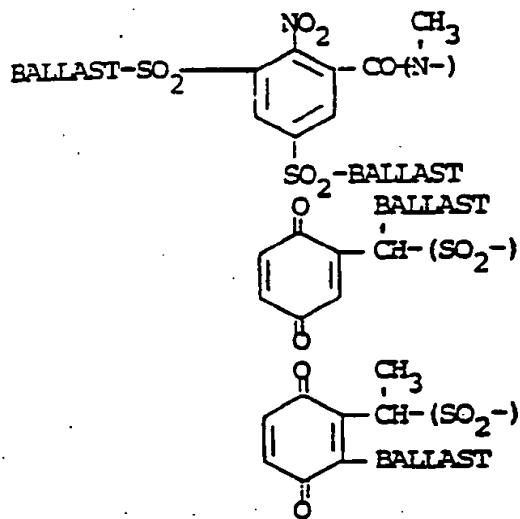
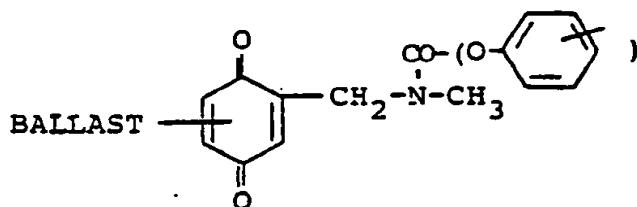
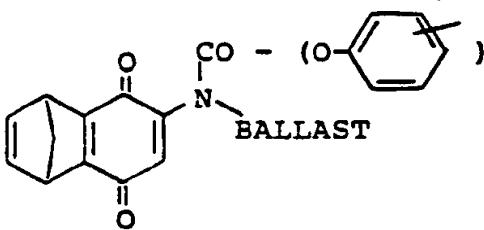
25 Redoxaktive Trägerreste der Struktur BALLAST-REDOX-  
und entsprechende Farbabspalter sind in den verschie-  
densten Ausführungsformen bekannt. Auf eine detail-  
lierte Darstellung kann an dieser Stelle verzichtet  
werden im Hinblick auf den genannten Übersichtsar-  
30 tikel im Angew. Chem. 95, S. 165 - 184 (1983).

Lediglich zur Erläuterung sind im folgenden einige Beispiele für redoxaktive Trägerreste aufgeführt, von denen nach Maßgabe einer bildmäßig stattgefundenen Oxidation oder Reduktion abgespalten wird:



- 14 - 20.

3337118



A-G 1637

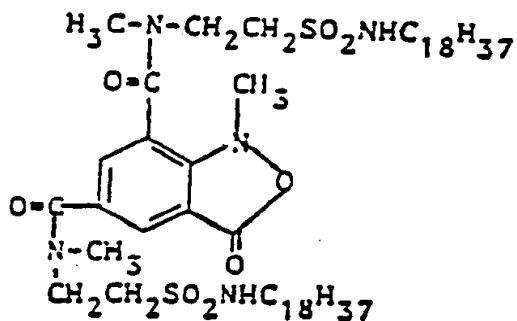
Die in Klammern eingeschlossenen Gruppen sind funktionelle Gruppen des Farbstoffrestes und werden zusammen mit diesem vom zurückbleibenden Teil des Trägerrestes abgetrennt. Bei der funktionellen Gruppe kann es sich 5 um einen der Substituenten handeln, die bei der Erläuterung der Bedeutung der Reste  $R^1$  bis  $R^4$  in der Formeln I, II und III erwähnt worden sind und die einen unmittelbaren Einfluß auf die Absorptions- und Komplexbildungseigenschaften der erfindungsgemäßen Farbstoffe ausüben können. Die funktionelle Gruppe kann andererseits aber auch von dem Chromophor des erfindungsgemäßen Farbstoffes durch ein Zwischenglied getrennt sein, indem sie sich als Substituent in einer 10 der für  $R^1$  bis  $R^4$  definierten Gruppen befindet, ohne daß hierdurch ein Einfluß auf die Absorptions- und Komplexbildungseigenschaften wirksam werden müßte. 15 Die funktionelle Gruppe kann jedoch gegebenenfalls zusammen mit dem Zwischenglied von Bedeutung sein für das Diffusions- und Beizverhalten der erfindungsgemäßen Farbstoffe. Geeignete Zwischenglieder sind 20 beispielsweise Alkylen- oder Arylengruppen.

Die zuletzt erwähnten Klassen von reduzierbaren, reduktiv spaltbaren Farbabspaltern werden zweckmäßigerweise zusammen mit sogenannten Elektronendonorverbindungen (ED-Verbindungen) verwendet. Letztere wirken als Reduktionsmittel, das bei der Entwicklung des Silberhalogenids bildmäßig verbraucht wird und mit seinem nicht verbrauchten Anteil seinerseits den zugeordneten Farbabspalter reduziert und dadurch die Abspalte-

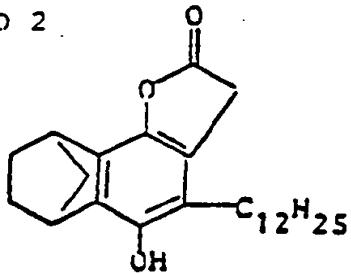
tung d s Farbstoffes bewirkt. Geeignete ED-Verbindungen sind beispielsweise nicht oder nur wenig diffundierende Derivate des Hydrochinons, des Benzisoxazolons, des p-Aminophenols oder der Ascorbinsäure (z.B. Ascorbylpalmitat), die beispielsweise in 5 DE-A-28 09 716 beschrieben sind. Besonders günstige ED-Verbindungen sind Gegenstand von DE-A-30 06 268.

Beispiele geeigneter ED-Verbindungen sind im folgenden aufgeführt.

ED 1



ED 2

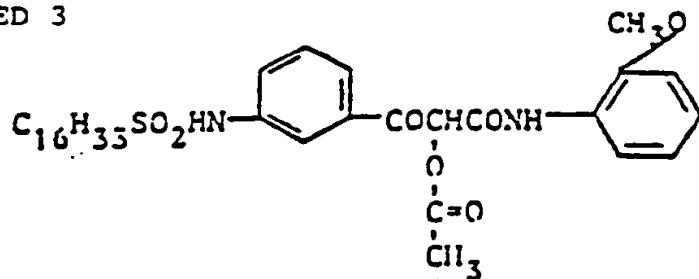


A-G 1637

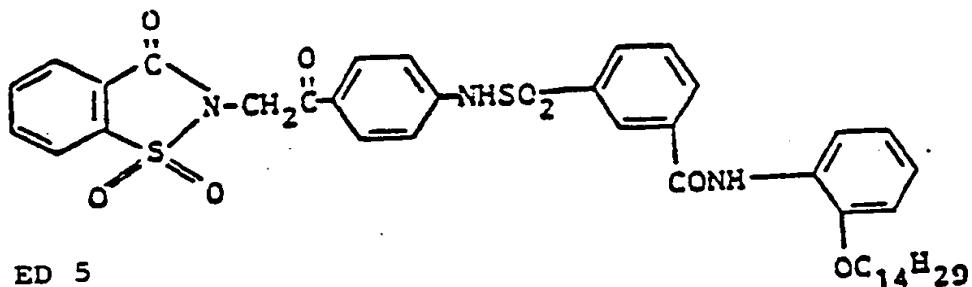
- 27 - 23.

3337118

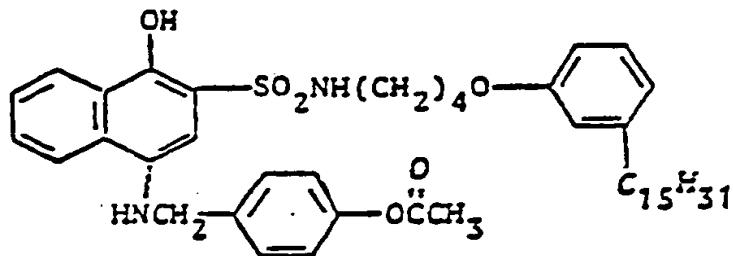
ED 3



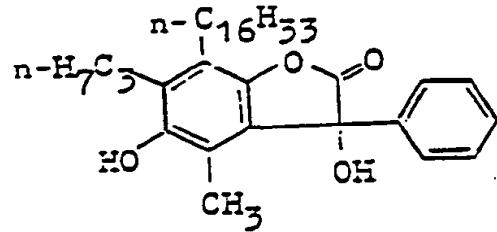
ED 4



ED 5

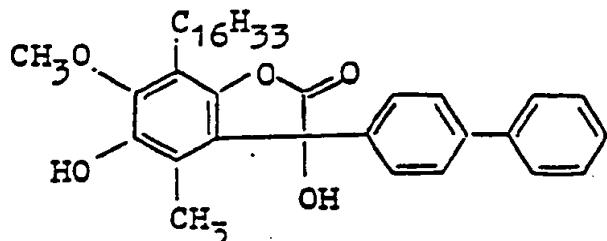


ED 6



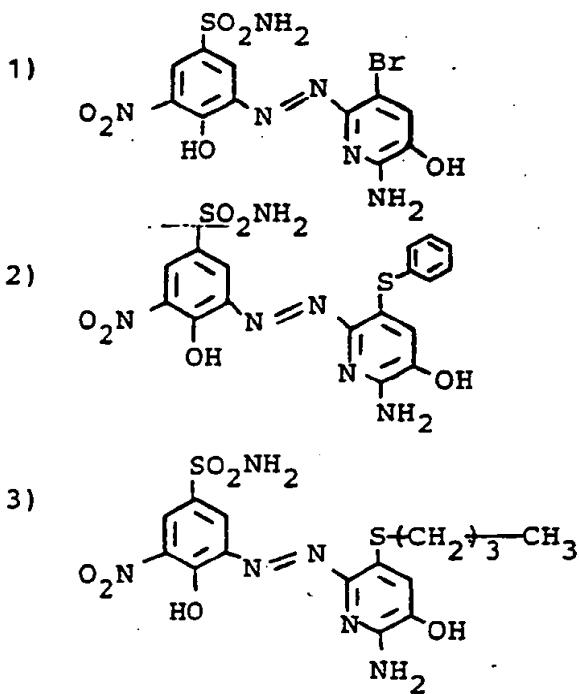
A-G 1637

ED 7



5 Zur Erläuterung der Erfindung sind in der folgenden Aufstellung Beispiele für metallisierbare Monoazofarbstoffe angegeben, die aus den erfindungsgemäßen Farbabspaltern freigesetzt werden. Farbstoff 1 ist Zwischenprodukt.

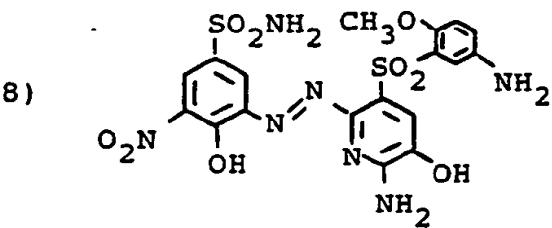
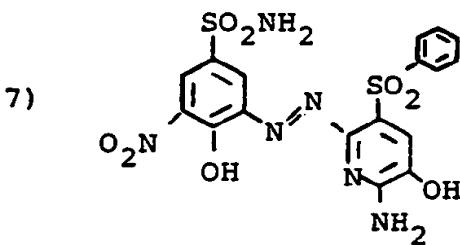
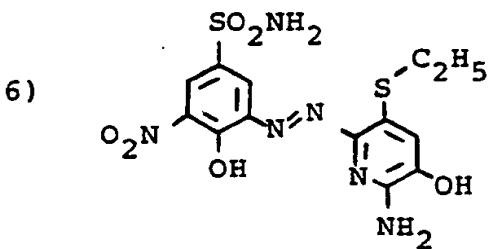
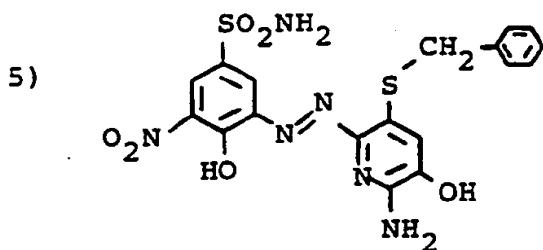
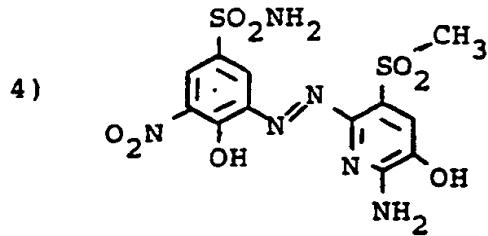
### Farbstoff



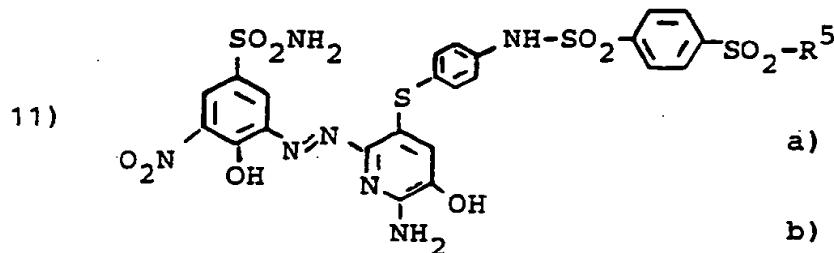
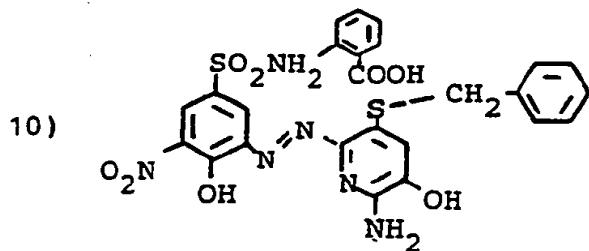
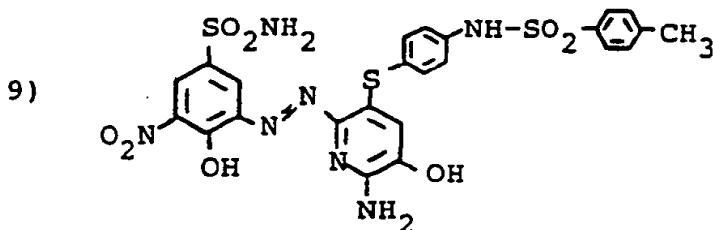
A-G 1637

- 19-25 -

3337118

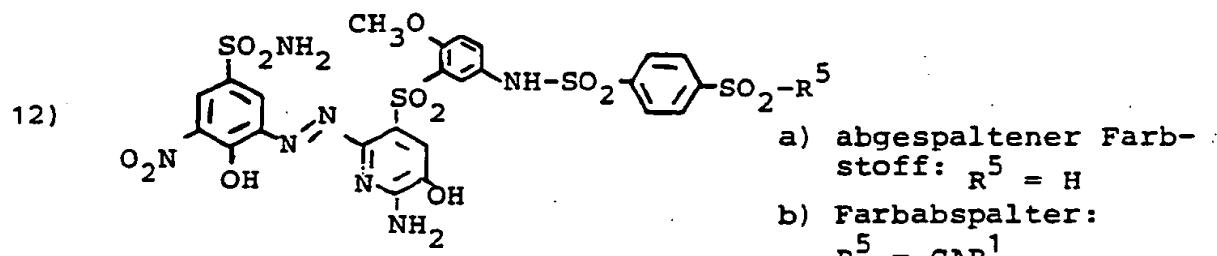


A-G 1637



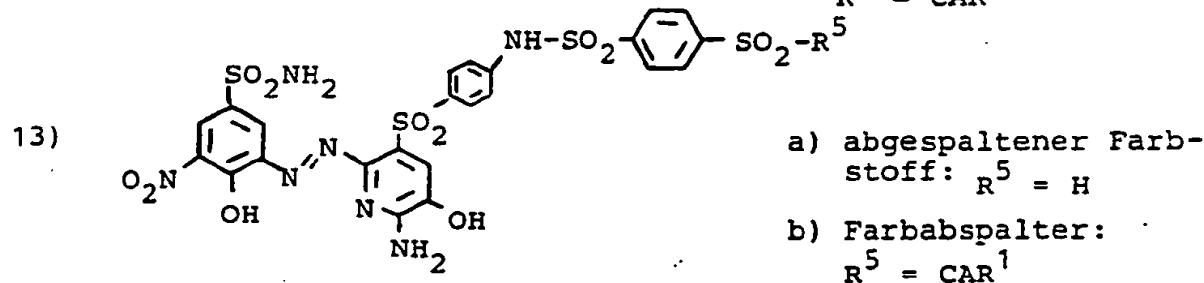
a) abgespaltener Farbstoff:  $R^5 = H$

b) Farbabspalter:  $R^5 = CAR^1$



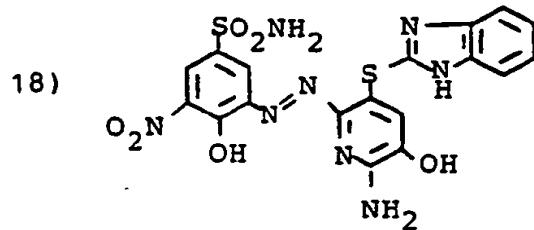
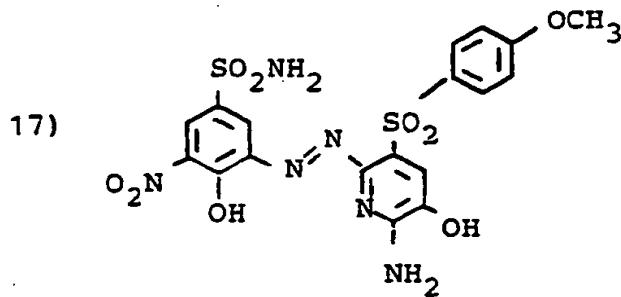
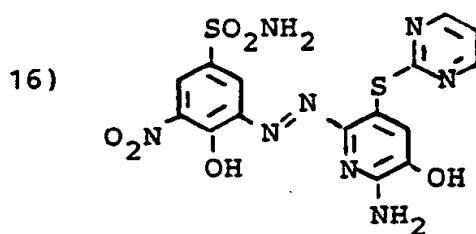
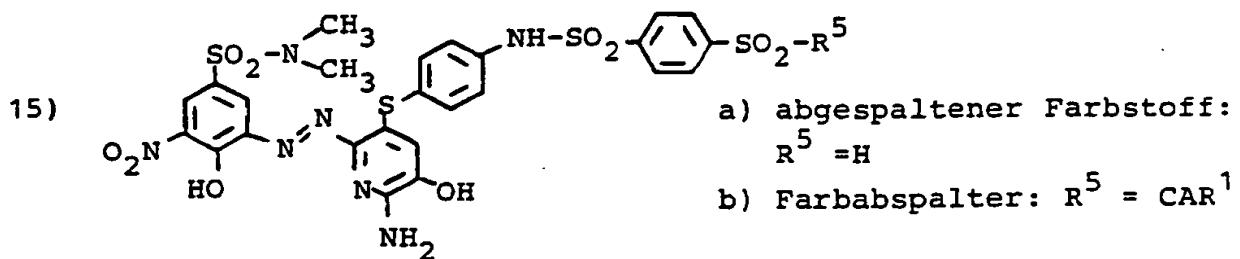
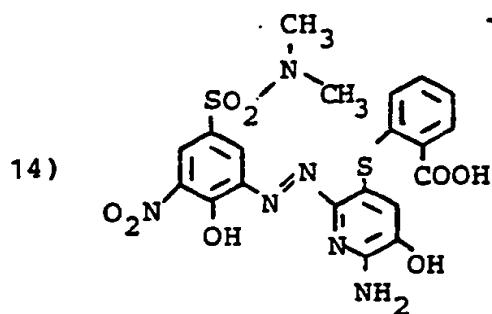
a) abgespaltener Farbstoff:  $R^5 = H$

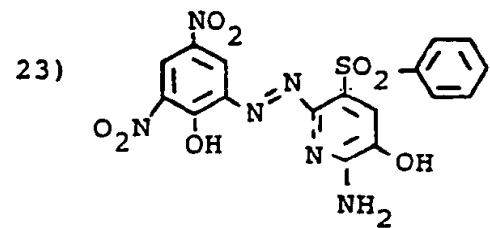
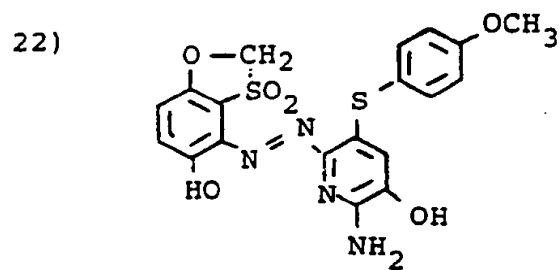
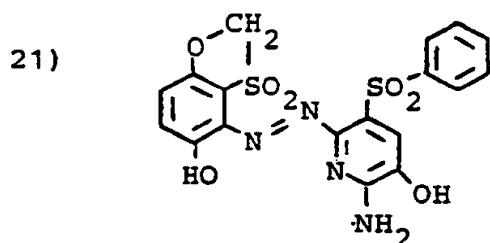
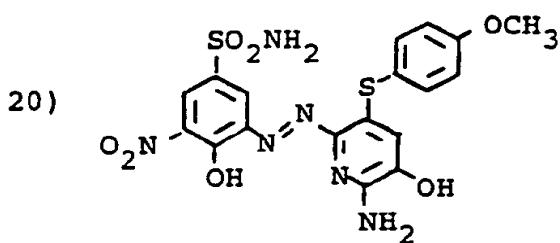
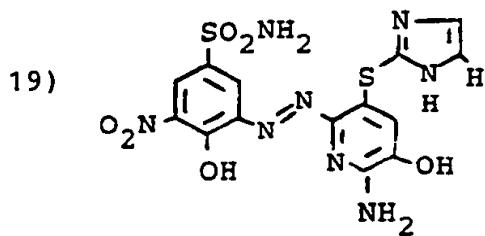
b) Farbabspalter:  $R^5 = CAR^1$



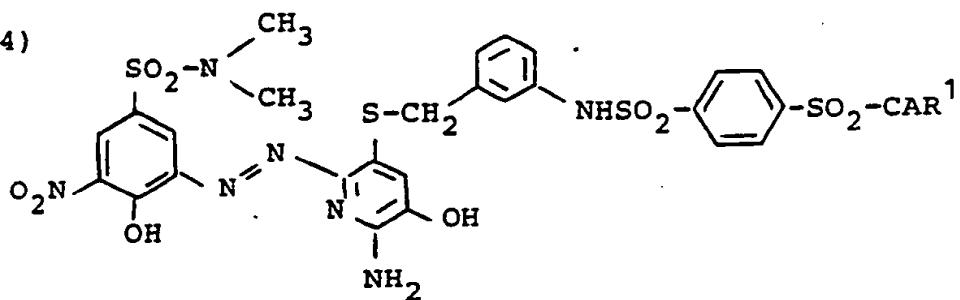
a) abgespaltener Farbstoff:  $R^5 = H$

b) Farbabspalter:  $R^5 = CAR^1$

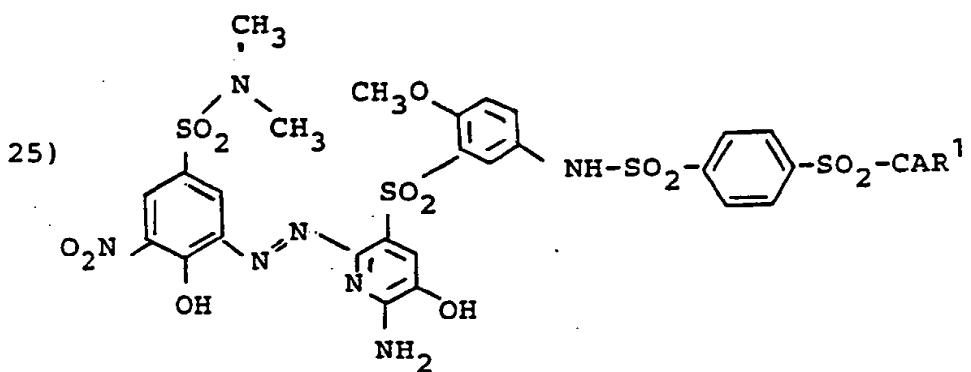




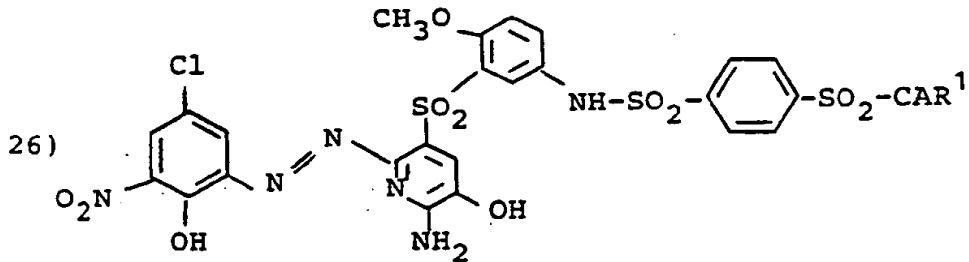
24)



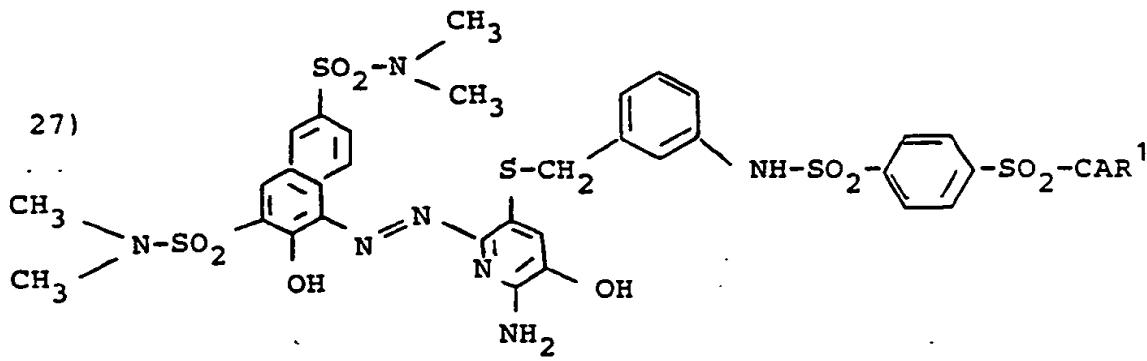
25)



26)



27)

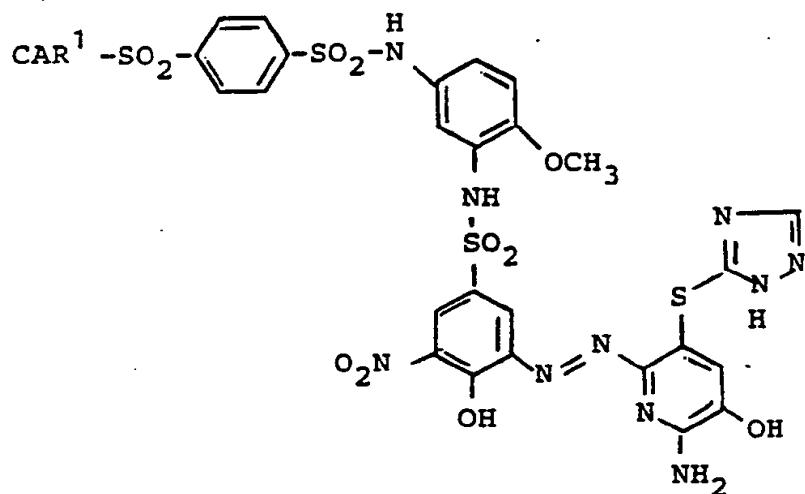


A-G 1637

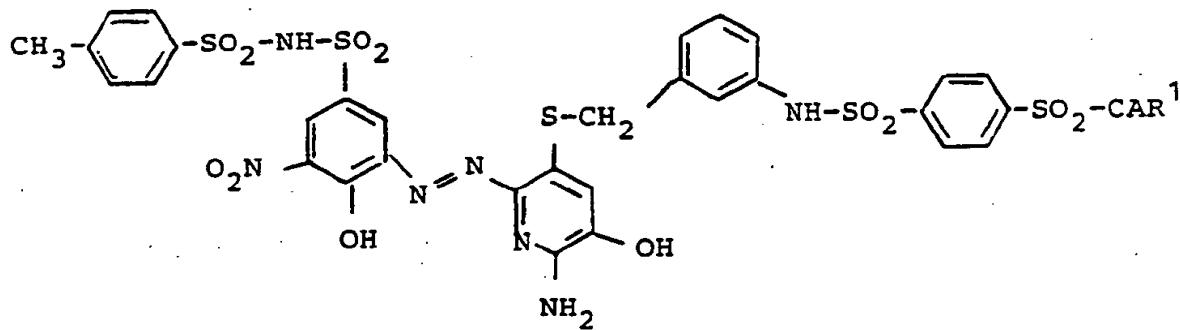
- 24 - 30.

3337118

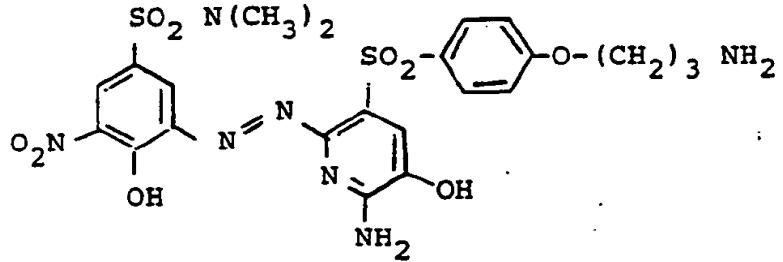
28)



29)

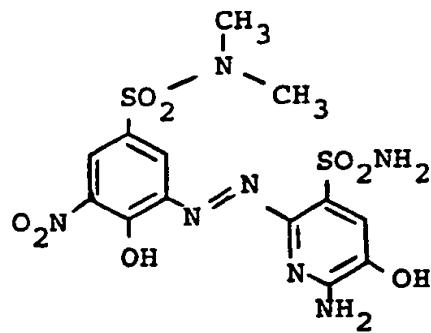


30)

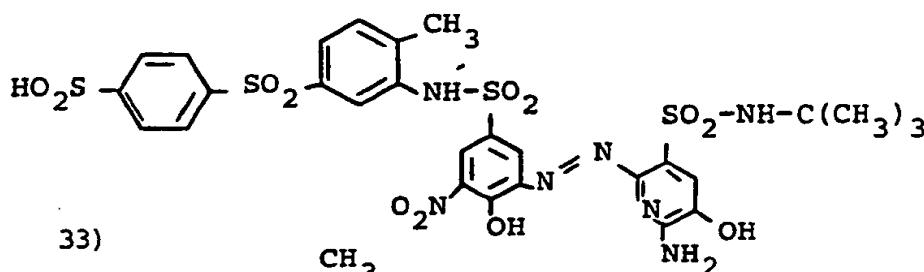


A-G 1637

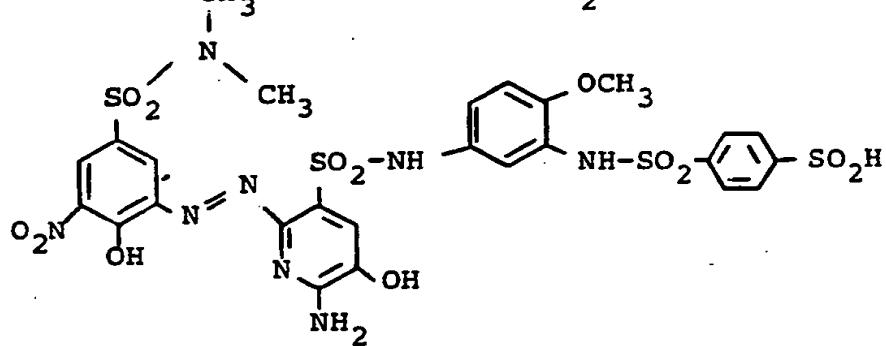
31)



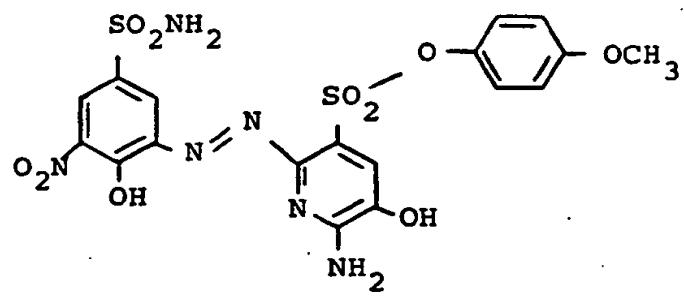
32)

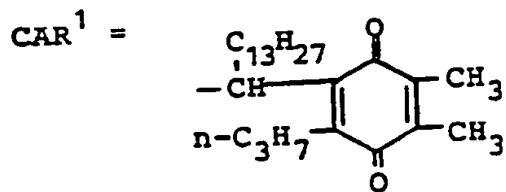


33)



34)





Bei den angegebenen Farbstoffen handelt es sich um diffusionsfähige Farbstoffe, die aus entsprechenden Farbabspaltern freigesetzt worden sind, um Modellfarbstoffe, die durch bekannte präparative Verfahren ohne störende Veränderung in Lichtheit und Absorption unter Bildung von Farbabspaltern mit abspaltbaren Trägerresten verknüpft werden können, oder um die Farbabspalter selbst. Aus letzteren werden erfindungsgemäß bei der Entwicklung bildmäßig die diffusionsfähigen Farbstoffe freigesetzt.

Beispiele für erfindungsgemäße Farbabspalter sind im folgenden aufgeführt.

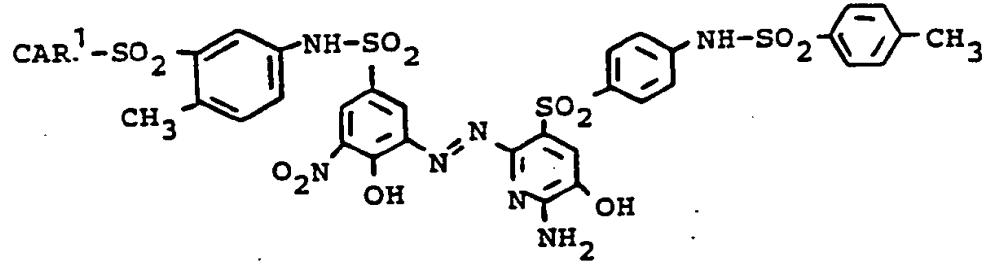
Farbabspalter 1 = Farbstoff 11 b

15 Farbabspalter 2 = Farbstoff 12 b

Farbabspalter 3 = Farbstoff 13 b

Farbabspalter 4 = Farbstoff 15 b

Farbabspalter 5

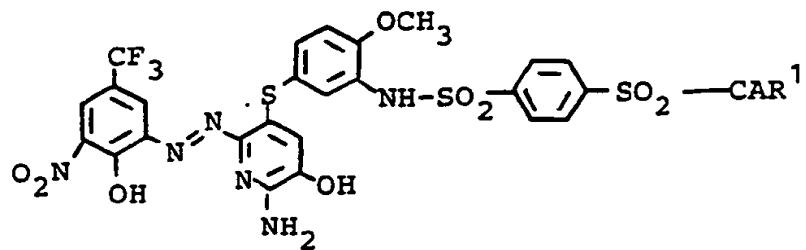


A-G 1637

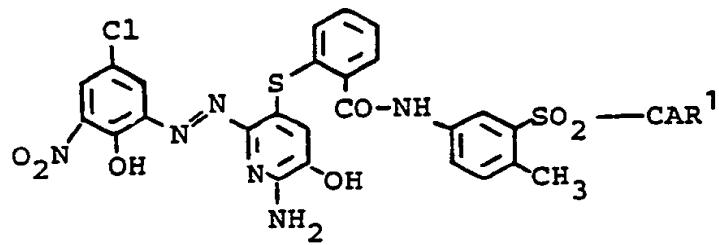
- 27 - 33.

3337118

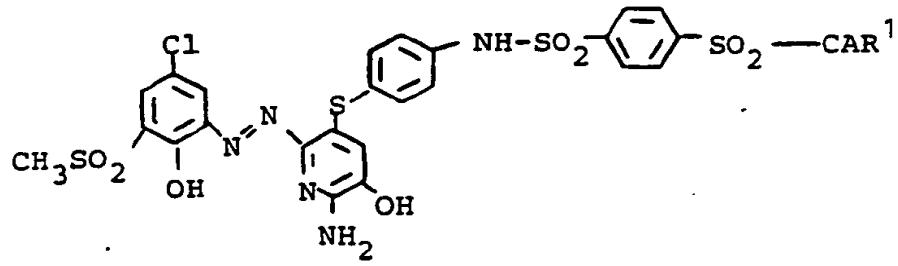
Farbabspalter 6



Farbabspalter 7

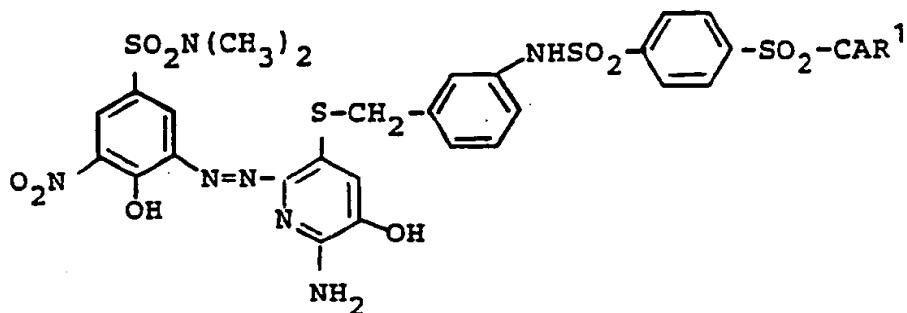


Farbabspalter 8

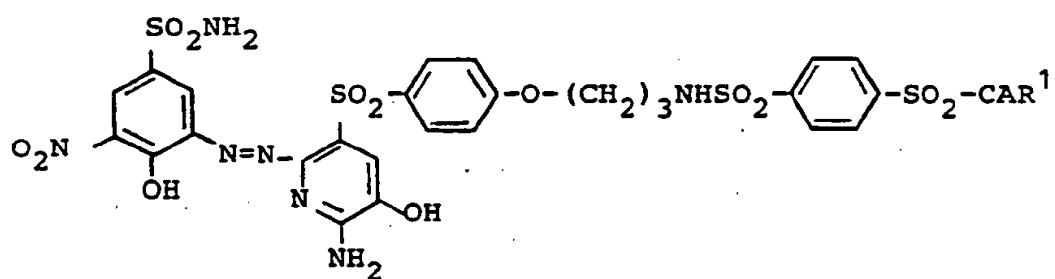


A-G 1637

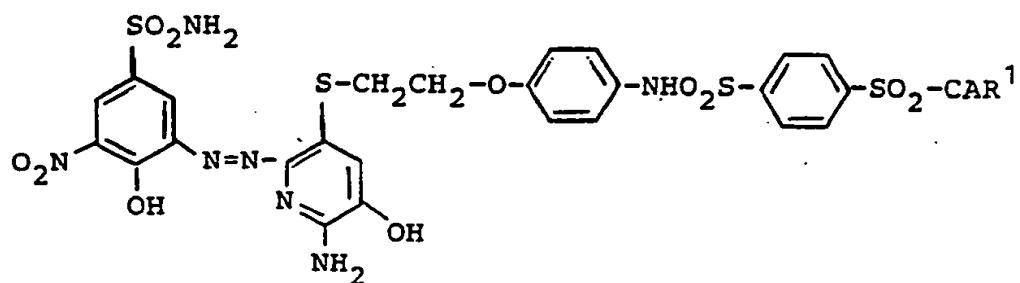
Farbabspalter 9



Farbabspalter 10

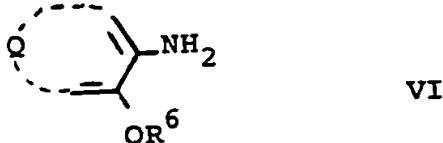


Farbabspalter 11

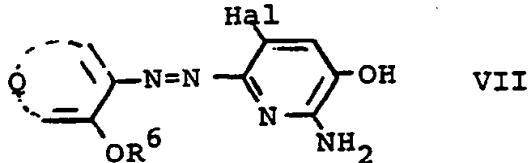


A-G 1637

Die Herstellung der Farbstoffe erfolgt in an sich bekannter Weise durch Kupplung diazotierter Amine der Formel VI



5 worin Q die angegebene Bedeutung hat und R<sup>6</sup> für H, -SO<sub>3</sub>H oder Acyl steht, in wäßrigem oder wäßrig organischem Medium mit halogenierten 2-Amino-pyridinolen-3-unter Bildung eines als Zwischenprodukt dienenden Farbstoffes der Formel VII



10 worin Q und R<sup>6</sup> die angegebene Bedeutung haben und Hal für Cl oder Br. steht.

Der als Zwischenprodukt in gewöhnlich sehr reiner Form anfallende Farbstoff wird in einem weiteren Reaktionsschritt entweder mit einer Thiolverbindung oder mit einer Sulfinsäure in Gegenwart einer Base zur Neutralisation des freigesetzten Halogenwasserstoffes umgesetzt.

20 Diese Reaktion ist bekannt und in DE-A-2 745 024 beschrieben.

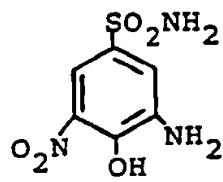
Des weiteren kann die Herstellung der Farbstoffe in bekannter Weise durch Kupplung eines diazotierten Amins der Formel VI auf ein 2-Amino-3-pyridinol-5-sulfonamid oder einen 2-Amino-3-pyridinol-5-sulfonsäurearylester erfolgen. Die 2-Amino-3-pyridinol-5-sulfonsäureamide sind z.B. bekannt aus US-A-4 395 477, US-A-4 195 994 und US-A-4 346 161.

A-G 1637

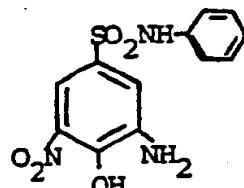
Ebenso sind dort auch einige der Farbstoffe und ihre Schwermetallkomplexe beschrieben.

Als Diazokomponenten geeignete Aminophenole ("Amin") sind im folgenden angegeben.

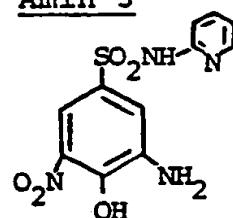
Amin 1



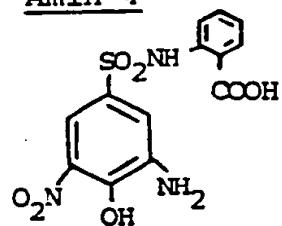
Amin 2



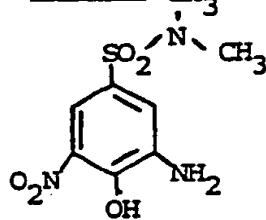
Amin 3



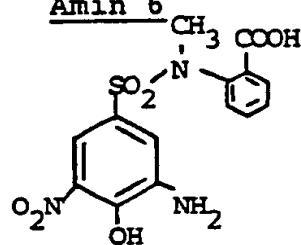
Amin 4



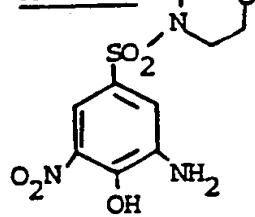
Amin 5



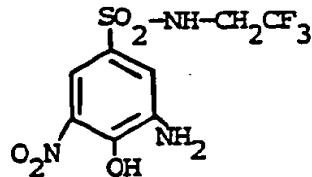
Amin 6



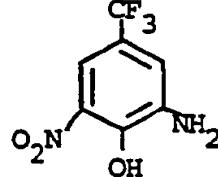
Amin 7



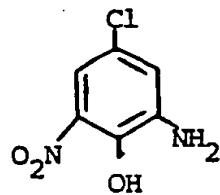
Amin 8



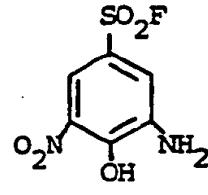
Amin 9



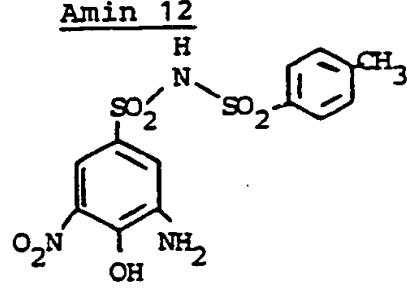
Amin 10



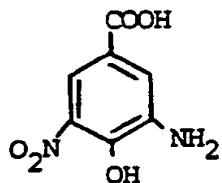
Amin 11



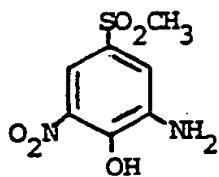
Amin 12



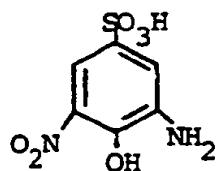
Amin 13



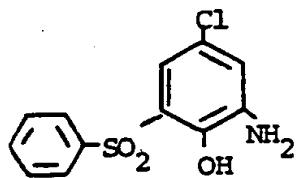
Amin 14



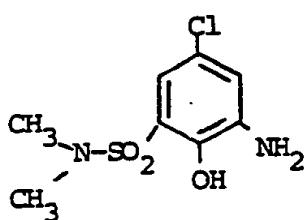
Amin 15



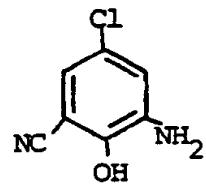
Amin 16



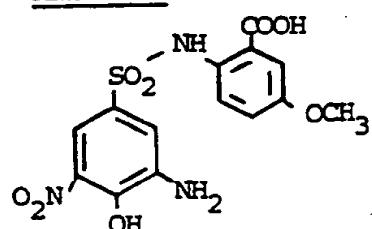
Amin 17



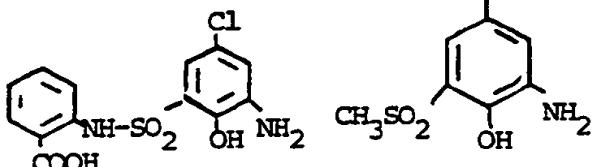
Amin 18



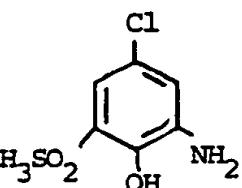
Amin 19



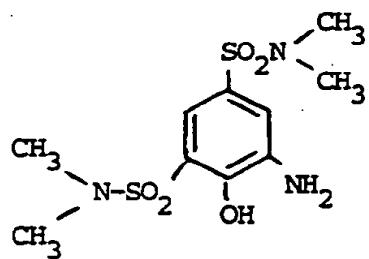
Amin 20



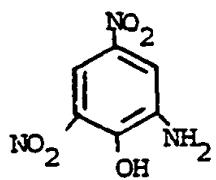
Amin 21



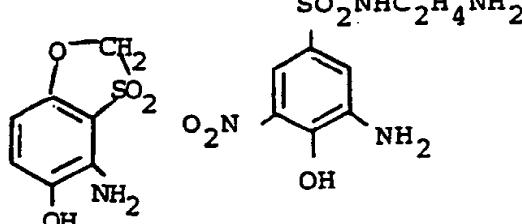
Amin 22



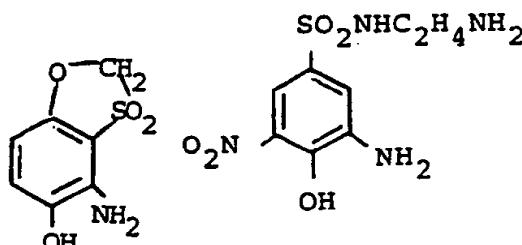
Amin 23



Amin 24



Amin 25



Wegen weiterer geeigneter Diazokomponenten wird auf  
DE-A-31 07 540 hingewiesen.

Geeignete Kupplungskomponenten sind z.B. 2-Amino-5-chlor-3-pyridinol und 2-Amino-5-brom-3-pyridinol, ebenso die entsprechenden in 4-Position durch Alkyl oder Aryl substituierten Pyridine. Eine Beschreibung der  
5 Zugangswege zu diesen Verbindungen findet sich bei Mattern, Helv. Chim. Acta 60 (1977) Seiten 2062-2070. Weitere Literatur findet sich im Kapitel Pyridinols and Pyridones von Band 14 der Reihe Chemistry of Heterocyclic compounds; Pyridine and its Derivatives,  
10 Supplement Pt. 3, Seite 597 ff.

Farbstoff 1

39,1 g 3-Amino-4-hydroxy-5-nitro-benzolsulfonsäureamid-hydrochlorid werden in der Mischung aus 200 ml Wasser und 22 ml konzentrierter Salzsäure verrührt und bei  
15 0° - 5°C mit der Lösung von 10,3 g Natriumnitrit in 20 ml Wasser diazotiert. Nach Zerstörung eines geringen Überschusses an salpetriger Säure mit Amidosulfonsäure gibt man die Suspension der gelben Diazoniumverbindung zu einer Lösung von 27,5 g 2-Amino-3-hydroxy-5-brom-pyridin in 200 ml Dimethylformamid und stellt mit 10 %iger Natronlauge einen pH-Wert von etwa 10 ein. Nach beendeter Kupplung wird mit verdünnter Salzsäure oder mit Essigsäure auf pH 6 - 7 gestellt und der Farbstoff abfiltriert. Nach dem gründlichen Waschen mit Wasser erhält man nach Trocknung 53 - 57 g Farbstoff 1  
25 ( $\lambda_{\text{max}}$  568 nm, gemessen in Methanol).

A-G 1637

Farbstoff 2

0,01 ml = 4,33 g Farbstoff werden in 50 ml Dimethylformamid (DMF) verrührt und mit 0,01 mol = 1,38 g gepulvertem Kaliumcarbonat sowie 0,01 ml = 1,1 g Thio-phenol versetzt. Nach Erwärmung auf etwa 40°C ist der  
5 Austausch des Bromatoms gegen den Phenylthiorest innerhalb von etwa 10 min beendet. Das Ende der Reaktion kann gut im Dünnschichtchromatogramm festgestellt werden. Durch Zugabe von 100 ml Wasser sowie 50 ml 5 %iger  
10 Kochsalzlösung wird das Umsetzungsprodukt ausgefüllt, abfiltriert und mit Wasser salzfrei gewaschen. Man erhält nach dem Trocknen 4,1 g Farbstoff 2 ( $\lambda_{\text{max}} = 528 \text{ nm}$ , gemessen in Methanol).

Farbstoff 5

15 0,01 mol Farbstoff 1 werden wie bei Farbstoff 2 beschrieben in DMF-Kaliumcarbonat mit 0,01 mol = 1,24 g Benzylmercaptan zur Umsetzung gebracht. Der Austausch des Bromatoms gegen den Benzylthiorest erfolgt bereits nach 1 stündigem Rühren bei Raumtemperatur. Das Um-  
20 setzungsprodukt wird mit 5 %iger Kochsalzlösung ausgefällt und abfiltriert. Nachdem Trocknen erhält man 4,5 g Farbstoff 5 ( $\lambda_{\text{max}} = 590 \text{ nm}$ , gemessen in Methanol).

Farbstoff 4

zu der Lösung von 0,01 mol Farbstoff 1 in 50 ml DMF gibt man 0,013 mol = 1,3 g Methansulfinsaures Natrium in Form einer etwa 50 %igen wäßrigen Lösung und lässt 5 bei Raumtemperatur röhren. Der Austausch des Bromatoms wird im Dünnschichtchromatogramm verfolgt, er ist nach ca. 1 h beendet. Die Isolierung des Umsetzungsproduktes erfolgt wie bei Farbstoff 5. ( $\lambda_{\text{max}} = 588 \text{ nm}$ , gemessen in Methanol).

10 Farbstoff 7

0,01 mol Farbstoff 1, 50 ml DMF und 0,015 mol = 2,46 g Benzolsulfinsaures Natrium in Form einer 70 %iger wässriger Paste werden 2 h bei Raumtemperatur verrührt. Nach Aussage des Dünnschichtchromatogramms ist die 15 Umsetzung dann beendet. Die Isolierung des Farbstoffs erfolgt wie bei Farbstoff 5. ( $\lambda_{\text{max}} = 558 \text{ nm}$ ; gemessen in Propanol/Wasser 1:1).

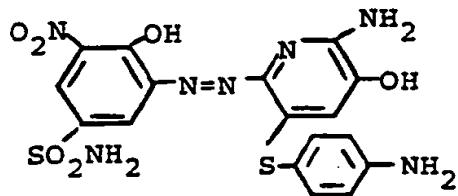
Farbstoff 8

20 0,04 mol = 17,32 g Farbstoff 1, 0,056 mol = 7,48 g 3-Amino-6-methoxy-benzolsulfinsäure, 0,056 mol = 7,73 g gepulvertes Kaliumcarbonat, 200 ml DMF und 5,6 ml Wasser werden 3 h bei 40°C verrührt. Nach Auswertung des Dünnschichtchromatogramms ist dann die Umsetzung beendet. Das Reaktionsgemisch wird mit verdünnter

5 Essigsäure auf pH 5 - 6 gestellt und mit 250 ml Wasser versetzt. Das ausgefällte Umsetzungsprodukt wird abfiltriert und mit Wasser salzfrei gewaschen. Nach dem Trocknen erhält man 20 g Farbstoff 8. ( $\lambda_{max}$  = 510 nm, gemessen in Methanol).

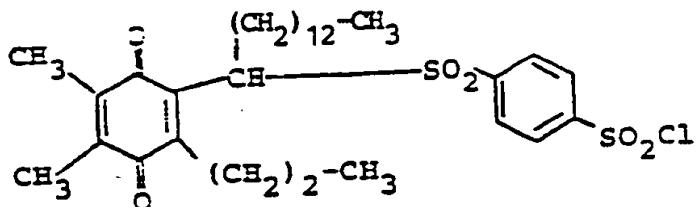
Farbstoff 11b ( $R^5 = CAR^1$ )

10 Verwendet man anstelle des zur Herstellung von Farbstoff 2 eingesetzten Thiophenols zur Umsetzung mit dem Farbstoff 1 0,01 mol = 1,25 g 4-Aminothiophenol, so erhält man als Umsetzungsprodukt 4,6 g Farbstoff der Konstitution



15 0,01 mol = 4,77 g dieses Farbstoffs werden in 100 ml absolutem Pyridin verrührt und im Verlaufe von 45 min. mit 0,011 mol = 6,74 g CARRIER SULFOCHLORID versetzt. Es wird bei Raumtemperatur gerührt und die Umsetzung dünnenschichtchromatographisch verfolgt. Nach etwa 4 h ist die Umsetzung beendet. Mit 5 %iger Kochsalzlösung wird das Reaktionsprodukt ausgefällt, abfiltriert, mit Wasser wiederholt gewaschen und dann getrocknet. 20 Man erhält 9 g Farbstoff 11 b (=Farbabspalter 1 =). ( $\lambda_{max}$  = 412 nm, gemessen in Methanol).

Das als Zwischenprodukt verwendete CARRIER SULFOCHLORID  
der folgenden Formel



wird wie folgt hergestellt:

5      20 g      2,3-Dimethyl-5-propyl-6-/- -(4-aminobenzol-  
sulfonyl)-tetradecyl/-benzochinon-1,4 werden  
in

10     100 ml      Eisessig nach Zugabe von  
10 ml      konzentrierter Salzsäure bei 15°C mit  
10     2,7 g      Natriumnitrit diazotiert.  
10     0,5 g      Man behandelt mit  
10     35 ml      Amidosulfonsäure und trägt bei 10°C in eine  
15     1,5 g      Lösung von  
15     100 ml      flüssigem SO<sub>2</sub> und  
15     100 ml      Kupfer-II-chlorid in  
20     100 ml      Eisessig ein. Man erwärmt auf 20°C und röhrt  
20     2 h nach.  
20     100 ml      Der mit  
20     100 ml      Wasser ausgefällte Feststoff wird abgesaugt,  
20     100 ml      neutral gewaschen, getrocknet und aus Ethyl-  
acetat/Hexan umkristallisiert. Ausbeute 20 g.

A-G 1637

Farbstoff 12 ( $R^5 = CAR^1$ )

5 0,01 mol = 5,39 g Farbstoff 8, 1,38 g gepulvertes Kaliumcarbonat und 100 ml trockenes Dimethylformamid werden verührt und im Verlaufe von 45 - 60 min mit 0,011 = 6,7 g CARRIER SULFOCHLORID portionsweise versetzt. Die Aufarbeitung erfolgt nach 4-stündigem Rühren bei Raumtemperatur wie bei Farbstoff 11b. Ausbeute 11 g Farbstoff 12b (Farbabspalter). ( $\lambda_{max} = 412$  nm; gemessen in Methanol).

Farbstoff 16

10 0,01 mol Farbstoff 1, 0,011 mol = 1,5 g gepulvertes Kaliumcarbonat, 0,011 mol = 1,22 g 2-Mercaptopyrimidin und 50 ml trockenes DMF werden 4 h bei Raumtemperatur verührt. Anschließend wird mit verdünnter Essigsäure auf pH 5 - 6 gestellt und mit 200 ml Wasser versetzt. Das 15 ausgeschiedene Reaktionsprodukt wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhält 3,7 g Farbstoff 16. ( $\lambda_{max} = 540-570$  nm, gemessen in Methanol).

Farbstoff 24

20 Verwendet man anstelle von 2-Mercaptopyrimidin 0,011 mol = 1,4 g 2-Mercapto-4-aminopyrimidin und verfährt ansonsten wie bei der Herstellung von Farbstoff 16 so erhält man 3,9 g Farbstoff 24.

Die erfindungsgemäßen Farbabspalter werden beim Farbdiffusionsübertragungsverfahren in Zuordnung zu einer lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht einem farbfotografischen Aufzeichnungsmaterial einverleibt. Bei monochromatischen Verfahren erhält ein solches Aufzeichnungsmaterial mindestens eine, bei Verfahren zur Herstellung mehrfarbiger Bilder in der Regel mindestens drei lichtempfindliche Silberhalogenidemulsionsschichten, im letzteren Fall mit unterschiedlicher spektraler Empfindlichkeit, wobei erfindungsgemäß mindestens einer dieser Schichten ein Farbabspalter gemäß Formel IV zugeordnet ist. Die Farbabspalter liefern bei der Entwicklung diffusionsfähige Farbstoffe, die nach Diffusion in eine Bildempfangsschicht mit Nickelionen zu blaugrünen Bildfarbstoffen komplexiert werden. Die Farbabspalter der Erfindung sind daher bevorzugt einer rotempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht zugeordnet.

Unter "Zuordnung" und "zugeordnet" wird verstanden, daß die gegenseitige Anordnung von lichtempfindlicher Silberhalogenidemulsionsschicht und Farbabspalter von solcher Art ist, daß bei der Entwicklung eine Wechselwirkung zwischen ihnen möglich ist, die eine Freisetzung des diffusionsfähigen durch Nickelionen komplexierbaren Monoazofarbstoffes als Funktion der Entwicklung der Silberhalogenidemulsionsschicht zuläßt. Hierzu müssen das lichtempfindliche Silberhalogenid und der Farbabspalter nicht notwendigerweise in derselben Schicht vorliegen; sie können auch in benachbarten Schichten

untergebracht sein, die jeweils der gleichen Schichteinheit angehören.

Falls es sich bei den erfindungsgemäßen Farbabspaltern um reduzierbare, reduktiv spaltbare Verbindungen handelt, die zweckmäßig gemeinsam mit ED-Verbindungen (oder deren Vorläufern, z.B. gemäß DE-A-30 06 268) verwendet werden, ist unter Zuordnung zu verstehen, daß die gegenseitige Anordnung von Silberhalogenidemulsion, ED-Verbindung bzw. ED-Vorläuferverbindung und Farbabspalter von solcher Art ist, daß eine Wechselwirkung zwischen ihnen möglich ist, die eine bildmäßige Übereinstimmung zwischen dem gebildeten Silberbild und dem Verbrauch an ED-Verbindung einerseits sowie zwischen der nicht verbrauchten ED-Verbindung und dem Farbabspalter andererseits zuläßt, so daß in Übereinstimmung mit dem nicht entwickelten Silberhalogenid eine bildweise Verteilung von diffusionsfähigem Farbstoff erzeugt wird.

Obwohl für die Einarbeitung der erfindungsgemäßen Farbabspalter die verschiedensten Methoden in Frage kommen, hat es sich als günstig erwiesen, die Farbabspalter der vorliegenden Erfindung in Form von Emulgaten unter Verwendung von sogenannten Ölbildnern in die Schichten einzubringen. Insbesondere bei Verwendung von reduzierbaren, reduktiv spaltbaren Farbabspaltern in Kombination mit ED-Verbindungen bietet dies den Vorteil, daß Farbabspalter und ED-Verbindungen in Form eines gemeinsamen Emulgates in besonders engen funktionellen Kontakt gebracht werden können. Geeignete Ölbildner sind bei-

spielsweise beschrieben in US-A-2 322 027, DE-A-1 772 192, DE-A-2 042 659 und DE-A-2 049 689. Die optimalen Mengen des einzuarbeitenden Farbabspalters und gegebenenfalls der ED-Verbindung können durch einfache routinemäßige Tests ermittelt werden. Der Farbabspalter der vorliegenden Erfindung wird beispielsweise in Mengen von 0,05 - 0,2 mol und die ED-Verbindung, falls vorhanden, in Mengen von 0,1 - 0,6 mol pro mol Silberhalogenid verwendet.

5

10 Die Entwicklung des bildmäßig belichteten erfindungsgemäßen farbfotografischen Aufzeichnungsmaterials wird durch Behandlung mit einer wäßrig-alkalischen, gegebenenfalls hochviskosen Entwicklerlösung eingeleitet. Die für die Entwicklung erforderlichen Hilfsentwickler-15 verbindungen sind entweder in der Entwicklerlösung enthalten oder können ganz oder teilweise auch in einer oder mehreren Schichten des erfindungsgemäßen farbfotografischen Aufzeichnungsmaterials enthalten sein. Bei der Entwicklung werden aus den Farbabspalt-20 tern bildmäßig diffusionsfähige Farbstoffe freigesetzt und auf eine Bildempfangsschicht übertragen, die entweder integraler Bestandteil des erfindungsgemäßen farbfotografischen Aufzeichnungsmaterials ist oder sich mit jenem zumindest während der Entwicklungszeit in Kontakt befindet. Die Bildempfangsschicht kann demnach auf dem gleichen Schichtträger angeordnet sein wie das lichtempfindliche Element oder auf einem separaten Schichtträger. Sie besteht 25 im wesentlichen aus einem Bindemittel, das Beizmittel

für die Festlegung der aus den nicht-diffundierenden Farbabspaltern freigesetzten diffusionsfähigen Farbstoffe enthält. Als Beizmittel für anionische Farbstoffe dienen vorzugsweise langkettige quaternäre Ammonium- oder Phosphoniumverbindungen, z.B. solche, wie sie beschrieben sind in US-A-3 271 147 und US-A-3 271 148. Ferner können auch bestimmte Metallsalze und deren Hydroxide, die mit den sauren Farbstoffen schwerlösliche Verbindungen bilden, verwandt werden. Weiterhin sind hier auch polymere Beizmittel zu erwähnen, wie etwa solche, die in DE-A-23 15 304, DE-A-26 31 521 oder DE-A-29 41 818 beschrieben sind. Die Farbstoffbeizmittel sind in der Beizmittelschicht in einem der üblichen hydrophilen Bindemittel dispergiert, z.B. in Gelatine, Polyvinylpyrrolidon, ganz oder partiell hydrolysierten Celluloseestern. Selbstverständlich können auch manche Bindemittel als Beizmittel fungieren, z.B. Polymerisate von stickstoffhaltigen quaternären Basen, wie etwa von 2-Methyl-4-Vinylpyridin, 4-Vinylpyridin, 1-Vinylimidazol, wie beispielsweise beschrieben in US-A- 2 484 430. Weitere brauchbare beizende Bindemittel sind beispielsweise Guanylhydrazonderivate von Alkylvinylketonpolymerisaten, wie beispielsweise beschrieben in der US-A-2 882 156, oder Guanylhydrazonderivate von Acylstyrol-polymerisaten, wie beispielsweise beschrieben in DE-A-20 09 498. Im allgemeinen wird man jedoch den zuletzt genannten beizenden Bindemitteln andere Bindemittel, z.B. Gelatine, zusetzen.

Darüber hinaus kann im vorliegenden Fall die Bildempfangsschicht oder eine hierzu benachbarte Schicht Schwermetallionen, insbesondere Nickelionen enthalten, die mit den eindiffundierenden Monoazofarbstoffen der 5 Erfindung die entsprechenden Azofarbstoff-Metall-Komplexe bilden mit den erwähnten vorteilhaften Eigenschaften hinsichtlich Absorption und Stabilität. Die Nickelionen können in der Bildempfangsschicht in komplex gebundener Form vorliegen, z.B. gebunden an bestimmte Polymerisate wie etwa beschrieben in Research 10 Disclosure 18 534 (Sept. 1979) oder in DE-A-30 02 287 und DE-A-31 05 777. Es ist aber auch möglich die Azofarbstoff-Metall-Komplexe nach erfolgter Diffusion in der Bildempfangsschicht dadurch zu erzeugen, daß die 15 Bildempfangsschicht mit der darin entstandenen bildmäßigen Verteilung an erfindungsgemäßen Farbstoffen mit einer Lösung eines Salzes eines der genannten Schwermetalle behandelt wird. Auch die bei der Entwicklung in Zuordnung zu den ursprünglich lichtempfindlichen Schichten bildmäßig (als Negativ zu dem Übertragsbild) zurückbleibenden Farbabspalter können durch 20 Behandlung mit Nickelionen in die entsprechenden Azofarbstoff-Metall-Komplexe überführt werden ("retained image"). In jedem Fall besteht das mit dem erfindungsgemäßen farbfotografischen Material erzeugte Farbbild 25 aus einer bildmäßigen Verteilung von Nickelkomplexen, der erfindungsgemäßen Farbabspalter oder der daraus freigesetzten Azofarbstoffe sowie gegebenenfalls weiterer Farbstoffe, die im letzteren Fall in der Bild-

A-G 1637

empfangsschicht mittels der darin enthaltenen Beiz-  
mittel festgelegt sind.

Sofern die Bildempfangsschicht auch nach vollendeter  
Entwicklung in Schichtkontakt mit dem lichtempfind-  
lichen Element verbleibt, befindet sich zwischen ihnen  
in der Regel eine alkalidurchlässige pigmenthaltige  
lichtreflektierende Bindemittelschicht, die der op-  
tischen Trennung zwischen Negativ und Positiv und als  
ästhetisch ansprechender Bildhintergrund für das über-  
tragene Farbbild dient. Eine solche lichtreflektierende  
Schicht kann in bekannter Weise bereits in dem licht-  
empfindlichen farbfotografischen Aufzeichnungsmaterial  
vorgebildet sein oder aber in ebenfalls bekannter Weise  
erst bei der Entwicklung erzeugt werden. Falls die Bild-  
empfangsschicht zwischen Schichtträger und licht-  
empfindlichem Element angeordnet ist und von letzterem  
durch eine vorgebildete lichtreflektierende Schicht  
getrennt ist, muß entweder der Schichtträger transparent  
sein, so daß das erzeugte Farübertragsbild durch ihn  
hindurch betrachtet werden kann, oder das licht-  
empfindliche Element muß mitsamt der lichtreflektierenden  
Schicht von der Bildempfangsschicht entfernt werden,  
um letztere freizulegen. Die Bildempfangsschicht kann  
aber auch als oberste Schicht in einem integralen farb-  
fotografischen Aufzeichnungsmaterial vorhanden sein,  
in welch letzterem Fall die Belichtung zweckmäßigerweise  
durch den transparenten Schichtträger vorgenommen  
wird.

Beispiel 1

Erfindungsgemäße Farbstoffe werden hinsichtlich der spektralen Daten und der Lichtechtheit mit Farbstoffen des Standes der Technik verglichen, und zwar werden in 5 der folgenden Tabelle jeweils die Absorptionsmaximumwellenlänge ( $\lambda_{max}$ ) und die auf die Hauptabsorption bezogene prozentuale gelbe Nebendichte ( $ND_{gb}$ ) und purpurne 10 Nebendichte ( $ND_{pp}$ ) der Nickelkomplexe angegeben, sowie die prozentuale Farbabdichteabnahme bei Bestrahlung im Xenotestgerät.

Bildempfangsblatt

Ein Bildempfangsblatt wurde hergestellt, indem auf einen beidseitig mit Polyethylen beschichteten und mit einer Haftschicht versehenen Papierträger folgende Schichten 15 aufgetragen wurden. Die Angaben beziehen sich auf  $1m^2$ .

1. Eine Beizschicht mit 6 g eines Polyurethans gemäß Beispiel 3 aus DE-A-26 31 521 und 5 g Gelatine.
2. Eine Härtungsschicht mit 0,1 g Gelatine und 0,15 g Soforthärtungsmittel

20



A-G 1637

Je 1 Streifen des erhaltenen Bildempfangsmaterials wurde in eine 0,03-molare mit 2 % Natriumhydroxid alkalisch eingestellte Farbstofflösung eingetaucht und zu einer Dichte von 1,2-1,5 (gemessen am Reflektions-  
5 densitometer RD 514/Macbeth hinter Rotfilter) eingefärbt.

Es wurden die in der folgenden Tabelle aufgeführten Farbstoffe verwendet.

10 Nach beendeter Tauchbehandlung wurden die Proben mit demineralisiertem Wasser gespült und durch Eintauchen in 2 %ige Nickelacetatlösung metallisiert.

Alle Proben wurden danach unter fließendem Wasser gespült, mit einer 2 %igen Bernsteinsäure-pufferlösung (pH 6) nachbehandelt und getrocknet.

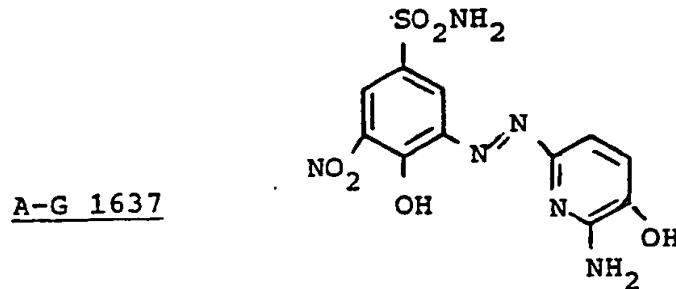
15 Die verschiedenen Farbstreifen wurden halbseitig abgedeckt und mit Xenonlicht bestrahlt ( $4,8 \cdot 10^6$  lx.h). Die prozentuale Dichtabnahme  $\frac{\Delta D}{D_c}$  ist der folgenden Tabelle zu entnehmen.

Tabelle

Farbstoff	$\lambda_{\text{max}}$ (nm)	ND <sub>gb</sub> (%)	ND <sub>pp</sub> (%)	$\frac{D_D}{D_0}$ (%)
2	660	17	30	-13
3	665	19	31	-11
4	656	14	30	-16
5	668	18	35	$\pm$ 0
6	665	19	35	-14
7	660	16	31	-13
8	655	23	36	-12
9	665	27	37	- 6
14	668	21	34	- 7
16	655	20	35	-10
17	666	19	31	-14
20	664	20	30	-4
31	538	19	33	-10
32	662	20	31	-11
<hr/>				
A	631	24	48	-11
B	650	20	38	-30
C	648	23	38	-40
D	668	35	38	-38
E	644	19	31	-38

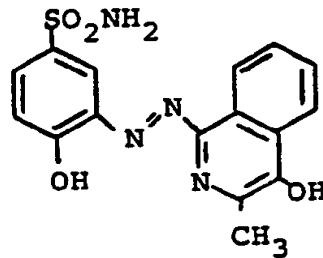
Nicht erfindungsgemäße Vergleichsfarbstoffe

Farbstoff A (= DE-A-31 07 540, Farbstoff 2)

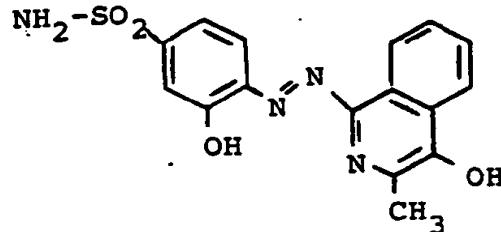


Farbstoff B (= Farbstoff 1)

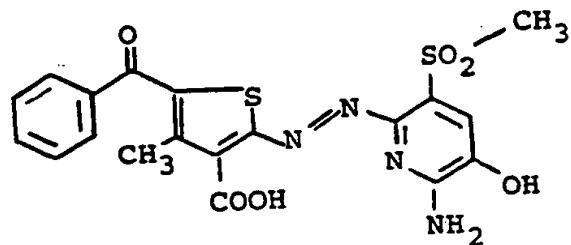
Farbstoff C (= DE-A-27 40 719, Farbstoff aus Farbabspalter 26)



5 Farbstoff D (= DE-A-31 07 540, Farbstoff D)



Farbstoff E (= US 4.346.161)



10 Die Tabelle zeigt deutlich die Überlegenheit der erfundungsgemäßen Farbstoffe in Bezug auf die Blau-grün-Nuance der Nickelkomplexe und das ausgezeichnete, den Aminopyridinolazophenolen der DE-A-31 07 540 gleichwertige, in Einzelfällen sogar überlegene Lichtechtheitsniveau.

Beispiel 2Lichtempfindliches Element 1

(nicht erfindungsgemäß)

5 Auf einen beidseitig mit Polyethylen beschichteten Papierträger wurden nacheinander folgende Schichten aufgetragen. Alle Angaben beziehen sich auf 1 m<sup>2</sup>.

1. Eine rotsensibilisierte Silberbromidjodidemulsions-  
schicht (Silberauftrag entsprechend 0,97 g AgNO<sub>3</sub>)  
mit 0,35 g des nicht erfindungsgemäßen Farbstoffes F  
10 (Farbabspalter 1 aus DE-A-31 07 540), 0,22 g ED-Ver-  
bindung 6 (Verbindung 4 der DE-A-30 06 268), 0,55 g  
Palmitinsäurediethylamid und 1,15 g Gelatine.
2. Eine Schutzschicht mit 0,6 g Monoacetylierungs-  
produkt von 4-Methyl-4-hydroxymethylphenidon und  
15 0,6 g Gelatine.
3. Eine Härtungsschicht mit 0,1 g Gelatine und 0,12 g  
des in Beispiel 1 angegebenen Soforthärtungsmittels.

Lichtempfindliche Elemente 2 bis 4

(erfindungsgemäß)

20 Die lichtempfindlichen Elemente 2 bis 4 unterscheiden sich von Element 1 durch Ersatz des Farbstoffes F durch:

Lichtempf. Element 2: 0,42 g Farbstoff 11

Lichtempf. Element 3: 0,44 g Farbstoff 24

Lichtempf. Element 4: 0,45 g Farbstoff 12

5 Je ein 30 x 35 cm großer Streifen der lichtempfindlichen Elemente 1 bis 4 wurden bildmäßig durch einen Vorlaufkeil belichtet, gemeinsam mit je einem gleich großen Streifen von Bildempfangsblatt gemäß Beispiel 1 mit einer Behandlungslösung der nachfolgend angegebenen Zusammensetzung getränkt und schichtseitig zusammengepreßt:

10 Behandlungslösung: 912 g Wasser  
40 g Kaliumhydroxid  
3 g Kaliumbromid  
25 g 2,2-Methylpropylpropan-1,3-diol  
20 g 1,4-Cyclohexan-1,4-dimethanol

15 Nach einer Kontaktzeit von 2 min wurden die Blätter voneinander getrennt und das jeweilige Bildempfangsblatt nach Abspülen mit demineralisiertem Wasser 2 min in eine 2 %-ige wäßrige Lösung von Nickelacetat eingetaucht. Anschließend wurden die Bildempfangsblätter 5 min gewässert und getrocknet.

20 Die erhaltenen Daten sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengefaßt:

3337118

Lichtempf. Element	Farbab- spalter (Farbstoff)	$\lambda$ max (nm)	$D_{\max}$ (R)	$D_{\max}$ (G)	$D_{\max}$ (B)	$\Delta D$ $\frac{D_{\max}(B)}{D_{\max}(R)}$
1 (nicht er- fundungsgemäß)	F (DE-OS 31 07 540)	640 0,14	1,80	0,70 (388)	0,45 (258)	-17 %
2 (erfindungsge- mäß)	11	660 0,19	1,90	0,60 (318)	0,42 (228)	-20 %
3 (erfindungsge- mäß)	24	665 0,16	1,60	0,51 (328)	0,38 (248)	-25 %
4 (erfindungsge- mäß)	12	655 0,14	1,65	0,59 (368)	0,38 (238)	-22 %

In der Tabelle bedeuten:

$D_{\max}$  (R) die Maximaldichte hinter Rotfilter (Macbeth RD 514)  
 $D_{\max}$  (G) die Maximaldichte hinter Grünfilter  
 $D_{\max}$  (B) die Maximaldichte hinter Blaupfilter

Die Relation  $D_{\max}(G) / D_{\max}(R)$  ergibt die Nebendichte, angegeben in % der Dichte hinter Rotfilter

A-G 1637

$\frac{D}{D_0}$  bedeutet den prozentualen Dichterückgang nach Belichtung über 72 Stunden im Xenotestgerät, gemessen bei Dichte 1,0.

Aus den Ergebnissen ist klar zu ersehen, daß die Ni-Komplexe der erfindungsgemäßen Farbstoffe ohne störenden Verlust an Lichtechtheit klarere bg-Nuancen ergeben als der Ni-Komplex des Standes der Technik. Die aus dem Verhältnis  $D_{max} (G) / D_{max} (R)$  bzw.  $D_{max} (B) / D_{max} (R)$  zu erreichenden gelb- bzw. purpur-Nebendichten liegen in allen 3 Fällen niedriger als beim Ni-Komplex des Standes der Technik.